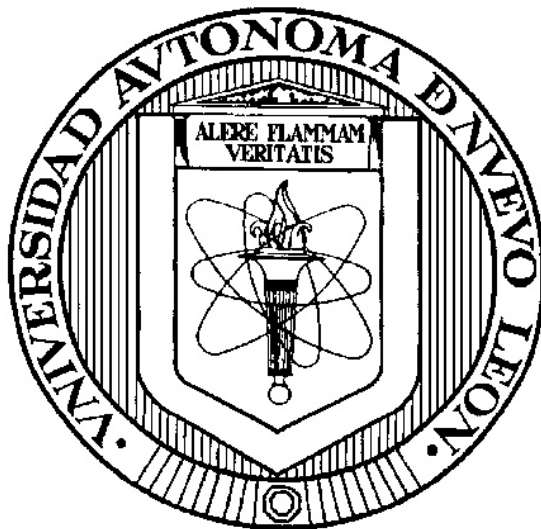


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS DE MoS_2 POR SONOQUÍMICA ASISTIDA CON LÍQUIDO
IÓNICO Y SU APLICACIÓN COMO ACUMULADOR ELECTROQUÍMICO
DE HIDRÓGENO**

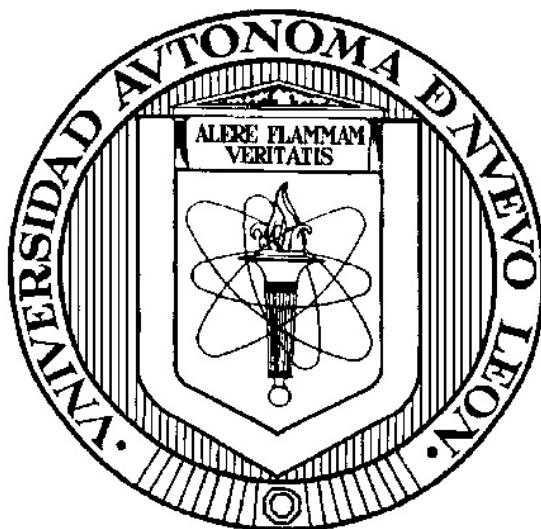
POR

RICARDO BRIONES MARTÍNEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

NOVIEMBRE, 2017

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**SÍNTESIS DE MoS_2 POR SONOQUÍMICA ASISTIDA CON LÍQUIDO
IÓNICO Y SU APLICACIÓN COMO ACUMULADOR ELECTROQUÍMICO
DE HIDRÓGENO**

POR

RICARDO BRIONES MARTÍNEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

NOVIEMBRE, 2017

**SÍNTESIS DE MoS₂ POR SONOQUÍMICA ASISTIDA CON LÍQUIDO IÓNICO
Y SU APLICACIÓN COMO ACUMULADOR ELECTROQUÍMICO DE
HIDRÓGENO**

Aprobación de la Tesis:

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Asesor de Tesis

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes
Co-director de Tesis

Dra. Lorena Garza Tovar
Secretario

Dra. Nora Aleyda García Gómez
Vocal

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Posgrado

**SÍNTESIS DE MoS₂ POR SONOQUÍMICA ASISTIDA CON LÍQUIDO IÓNICO
Y SU APLICACIÓN COMO ACUMULADOR ELECTROQUÍMICO DE
HIDRÓGENO**

Revisión de la Tesis:

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Director de Tesis

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes
Co-director de Tesis

Dra. Lorena Garza Tovar

Dra. Nora Aleyda García Gómez

Dra. Yolanda Peña Méndez

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Sub-directora de Estudios de Posgrado

Agradecimientos

La culminación de una meta representa un punto de quiebre, reflexión y nostalgia. Sin duda alguna esta no es la excepción.

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Salomé de la Parra y al Dr. Eduardo Sánchez directora y codirector de mi tesis. Así como a las Dras. Lorena Garza, Nora García y Yolanda Peña, por el interés y apoyo en el presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de la maestría. N° de becario: 572697.

Al Dr. Edilso Reguera y a todas las personas que conforman su grupo de investigación por acogerme en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA). En particular, a los M.C. Jade Galicia, Frank Echevarría y Neil Torres. Durante la estancia nacional que realice por un periodo de tres meses con apoyo de la beca mixta del Conacyt.

A los materialistas Miguel Rodríguez, Ariel Godoy, Estefanía Gutiérrez, Sabas Ovalle, Francisco Acosta, Francisco García, Mario Esquer, Willy González, Isi Keyla, a la Dra. Rubí Hernández, al Dr. Diego González y demás alumnos y profesores que conforman el grupo de investigación.

A mis amigos de toda la vida Eduardo Rodríguez, Miguel Medina, Cristian Cárdenas y Genesis Arreazola.

A mi familia, porque todo lo que me han apoyado.

A todas las personas que han creído en mí.

RESUMEN

RICARDO BRIONES MARTÍNEZ

Fecha de Graduación: noviembre 2017

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Síntesis de MoS_2 por sonoquímica asistida con líquido iónico y su aplicación como acumulador electroquímico de hidrógeno

Número de Páginas: 111

**Candidato para el grado de Maestro
en Ciencias con Orientación en
Química de los Materiales**

Área de Estudio: Química de Materiales

Propósito y Método de Estudio: Desarrollar materiales para su uso en energías alternas que ayuden a la disminución gradual del uso de los combustibles fósiles. En este trabajo se muestra el estudio sobre el desarrollo de nanopartículas laminares de MoS_2 usando como cosolvente el líquido iónico [EMIM][EtSO₄] en diferentes proporciones (0, 5, 10 y 25%p/p) y su aplicación como acumulador de hidrógeno. La síntesis de los materiales fue realizada mediante la técnica de sonoquímica. La composición química y cristalográfica se determinó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDXS) y difracción de rayos X (XRD); la caracterización morfológica y estructural se llevó a cabo mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia Raman; la caracterización óptica por espectroscopia de reflectancia difusa (Uv-Vis); y la evaluación de las propiedades texturales por adsorción de nitrógeno (BET y BJH). Se evaluó la capacidad de adsorción de hidrógeno por el método volumétrico con el modelo Zhou.

Contribuciones y Conclusiones: A través de la técnica de sonoquímica (104W/15 min.) se logró la síntesis nanopartículas del sulfuro de molibdeno amorfo con diferentes proporciones del líquido iónico 1-etil-3-metilimidazol etil sulfato (0, 5, 10, 25%) y HCl 0.8 M. Mediante el proceso de calcinado en horno tubular a 800 °C/2h en atm. de N_2 se cristalizaron las muestras. Por difracción de rayos X se observó que las 4 muestras corresponden a la fase 2H- MoS_2 . Empleando microscopia electrónica de barrido se determinó que la distribución de las partículas disminuye y el tamaño de las partículas se incrementa al aumentar el % de LI. Por microscopia electrónica de transmisión en modo campo claro se registró que la muestra con 10% estaba formada por partículas semi esféricas constituidas por láminas y la muestra con 25% no formaba esas partículas esféricas y solo estaba formada por láminas distribuidas aleatoriamente. Por espectroscopia Uv-Vis-NIR y mediante reflectancia difusa se determinó la energía de banda prohibida, las 4 muestras presentaron una E_g indirecta de 1.9 eV. Por Raman se encontró que en las muestras con 0 y 10%, el modo E_{1g} presenta mayor intensidad que el modo A_{1g} y en las muestras con 5 y 25% ocurre lo contrario, este cambio de intensidad se debe a que las muestras presentan diferentes estructuras, laminares para las muestras con 0 y 10% e irregulares para las muestras con 5 y 25%. La capacidad límite de adsorción (n) de hidrógeno por el método volumétrico para las muestras sin líquido iónico con y sin tratamiento térmico fue de 0.990 y 0.827 mmol/g, respectivamente. Para las muestras con tratamiento térmico con 10 y 25% se obtuvo una capacidad límite de adsorción de 1.592 y 1.517 mmol/g, todas a 10 atm. Resultando por debajo de un material con buena adsorción. En las pruebas de voltamperometría cíclica no se registró ningún pico correspondiente a la adsorción del H_2 por lo que no fue posible determinar su capacidad de adsorción por ciclados galvanostáticos.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Dra. Salomé M. de la Parra Arciniega

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	6
1.3 Hipótesis.....	11
1.4 Objetivos y metas	11
1.4.1 Objetivo general.....	11
1.4.2 Objetivos específicos	12

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Hidrógeno	13
2.2 Sulfuro de molibdeno	13
2.3 Sonoquímica	14
2.4 Líquidos iónicos	16
2.4.1 Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos	16
2.5 Almacenamiento de hidrógeno.....	19
2.5.1 Almacenamiento en estado gaseoso	19
2.5.2 Almacenamiento en estado líquido	20
2.5.3 Almacenamiento en estado sólido	20
2.6 Métodos de caracterización	22
2.6.1 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TGA)	22
2.6.2 Difracción de rayos X.....	23
2.6.3 Microscopía electrónica.....	26

2.6.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	27
2.6.5 Espectroscopia Raman.....	28
2.6.6 Fisisorción de nitrógeno.....	30
2.6.7 Adsorción de hidrógeno.....	35

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Síntesis de MoS₂	37
3.2 Calcinación (Análisis térmico diferencial)	39
3.3 Caracterización	40
3.3.1 Difracción de rayos X (método de polvos)	40
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	41
3.3.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	42
3.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa.....	43
3.3.5 Espectroscopia Raman.....	45
3.3.6 Adsorción física de nitrógeno (BET y BJH)	46
3.3.7 Adsorción física de hidrógeno- método volumétrico	46
3.3.8 Preparación de los electrodos.....	47
3.3.8.1 Electrodo de trabajo	47
3.3.8.2 Contraelectrodo	48
3.3.8.3 Electrodo de referencia	48
3.3.9 Voltamperometría cíclica.....	48
3.3.10 Adsorción electroquímica de hidrógeno	48
3.4 Disposición de Residuos	49

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Previo	50
4.2 Caracterización del producto.....	51
4.2.1 Difracción de rayos X.....	52
4.2.1.1 Difracción de rayos X de la muestra de MoS ₂ sin tratamiento térmico..	52
4.2.2 Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA)	53
4.2.2.2 Difracción de rayos X de las muestras de MoS ₂ con tratamiento térmico	54
4.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	57
4.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	60
4.2.5 Espectroscopia Raman.....	66
4.2.6 Espectroscopia de reflectancia difusa.....	69
4.2.7 Adsorción de nitrógeno (BET y BJH)	70
4.3 Almacenamiento de hidrógeno.....	76
4.4 Almacenamiento de hidrógeno por el método electroquímico.....	82

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones	91
5.2 Recomendaciones	94
REFERENCIAS.....	95

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Métodos de almacenamiento de hidrógeno (ρ_m = densidad gravimétrica; ρ_v = densidad volumétrica).	3
Tabla 2. Métodos de síntesis para MoS_2	5
Tabla 3. Composición y cantidad de solvente usado en las muestras de MoS_2	38
Tabla 4. Propiedades texturales de las muestras de MoS_2 con y sin tratamiento térmico; con y sin líquido iónico.	76
Tabla 5. Parámetros de Zhou para la adsorción de H_2 a 75 K del MoS_2	81

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Fig. 1.1 Esquema de las diferentes fuentes de energía alternas.....	2
--	---

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

Fig. 2.1 Estructura cristalina del MoS_2	14
Fig. 2.2 Cationes y aniones más comunes en la formulación de líquidos iónicos	18
Fig. 2.3 Clasificación de los acumuladores de hidrógeno	20
Fig. 2.4 Esquematización química del almacenamiento de hidrógeno: a) Gas comprimido, b) Líquido, c) Adsorción superficial, d) Complejos de hidruros, e) Hidruro intermetálico y f) Hidruro químico.....	21
Fig. 2.5 Difracción de rayos X en un cristal.	24
Fig. 2.6 Reflexión en una muestra a) especular, b) regular y c) particulada. ...	28
Fig. 2.7 Representación esquemática de la dispersión de la luz.	29
Fig. 2.8 Diagrama energético donde se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.	30

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS

Fig. 3.1 Sonificador Vibra Cell 130.	39
Fig. 3.2 Analizador térmico simultaneo SDT Q600.....	40
Fig. 3.3 Difractómetro Bruker D2 Phaser.....	40
Fig. 3.4 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL modelo JSM-6701F.....	41
Fig. 3.5 Microscopio electrónico de Transmisión Philips CM-200.....	43
Fig. 3.6 Espectrómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR.	44
Fig. 3.7 Micro-RAMAN DXR Thermoscientific.	45
Fig. 3.8 Analizador de sorción por presión Micromeritics ASAP 2050.....	47
Fig. 3.9 Esquema de la preparación del electrodo de trabajo.	47

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fig 4. 1 Difractogramas del MoS ₂ amorfo con 0, 5,10 y 25% de líquido iónico.	52
Fig 4. 2 Termograma del MoS ₂ -5 sin tratamiento térmico.	54
Fig 4. 3 Difractogramas del MoS ₂ con 0, 5,10 y 25% de líquido iónico.	56
Fig 4. 4 Micrografía del MoS ₂ con 0% de líquido iónico (SEM).	57
Fig 4. 5 Micrografía del MoS ₂ con 5% de líquido iónico (SEM).	58
Fig 4. 6 Micrografía del MoS ₂ con 10% de líquido iónico (SEM).	58
Fig 4. 7 Micrografías del MoS ₂ con 25% de líquido iónico (SEM).....	59
Fig 4. 8 Micrografías del MoS ₂ amorfo con 0% de líquido iónico (SEM).	59
Fig 4. 9 Micrografía en modo campo claro (TEM) de la muestra de MoS ₂ con 10% de LI.....	60

Fig 4. 10 Micrografía en modo campo claro (TEM) de la muestra de MoS ₂ con 25% de LI.....	61
Fig 4. 11 Diagrama y patrón de difracción de electrones de la muestra de MoS ₂ con 10% de LI.....	62
Fig 4. 12 Diagrama y patrón de difracción de electrones de la muestra de MoS ₂ con 25% de LI.....	63
Fig 4. 13 Micrografía de alta resolución en modo campo claro (TEM) de la muestra de MoS ₂ con 25% de LI.....	64
Fig 4. 14 Espectro de EDXS de la muestra de MoS ₂ con 10% de LI.....	65
Fig 4. 15 Espectro de EDXS de la muestra de MoS ₂ con 25% de LI.....	65
Fig 4. 16 Espectro Raman del MoS ₂ con 0, 5,10 y 25% de líquido iónico.....	67
Fig 4. 17 Desplazamientos Raman de los modos E ¹ _{2g} y A _{1g} vs %LI.....	68
Fig 4. 18 Diferencia de la frecuencia de los dos modos (E ¹ _{2g} y A _{1g}) vs %LI.....	68
Fig 4. 19 Curvas Tauc del MoS ₂ con 0, 5 y 10% de líquido iónico.....	69
Fig 4. 20 Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del MoS ₂ con 0% de líquido iónico y sin tratamiento térmico.....	71
Fig 4. 21 Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del MoS ₂ con 0% de líquido iónico y tratamiento térmico.....	71
Fig 4. 22 Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del MoS ₂ con 10% de líquido iónico y tratamiento térmico.....	72
Fig 4. 23 Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del MoS ₂ con 25% de líquido iónico y tratamiento térmico.....	73
Fig 4. 24 Distribución de tamaños de poro del MoS ₂ con 0% de líquido iónico y sin tratamiento térmico.....	74
Fig 4. 25 Distribución de tamaños de poro del MoS ₂ con 0% de líquido iónico y con tratamiento térmico.....	74
Fig 4. 26 Distribución de tamaños de poro del MoS ₂ con 10% de líquido iónico y con tratamiento térmico.....	75
Fig 4. 27 Distribución de tamaños de poro del MoS ₂ con 25% de líquido iónico y con tratamiento térmico.....	75

Fig 4. 28 Isotherma de adsorción-desorción de H ₂ del MoS ₂ con 0% de líquido iónico y sin tratamiento térmico.....	77
Fig 4. 29 Isotherma de adsorción-desorción de H ₂ del MoS ₂ con 0% de líquido iónico y tratamiento térmico.	78
Fig 4. 30 Isotherma de adsorción-desorción de H ₂ del MoS ₂ con 10% de líquido iónico y tratamiento térmico.	79
Fig 4. 31 Isotherma de adsorción-desorción de H ₂ del MoS ₂ con 25% de líquido iónico y tratamiento térmico.	80
Fig 4. 32 Isotherma de adsorción de H ₂ del MoS ₂ con 0-25% de líquido iónico.	82
Fig 4. 33 Voltamperograma del MoS ₂ cristalino con 0% de líquido iónico con el método de prensado a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).	83
Fig 4. 34 Voltamperograma del MoS ₂ cristalino con 10% de líquido iónico con el método de prensado a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).	83
Fig 4. 35 Voltamperograma del MoS ₂ cristalino con 25% de líquido iónico con el método de prensado a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).	84
Fig 4. 36 Voltamperograma del MoS ₂ cristalino con 0% de líquido iónico con el método de prensado con un solo sustrato a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).	85
Fig 4. 37 Voltamperograma del MoS ₂ cristalino con 0% de líquido iónico con el método de prensado usando una malla de níquel a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).	86
Fig 4. 38 Voltamperograma del MoS ₂ cristalino con 0% de líquido iónico con el método de secado a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).	88
Fig 4. 39 Voltamperograma del Carbón conductor con el método de prensado a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).	89
Fig 4. 40 Voltamperograma del Carbón conductor con el método de prensado a una velocidad de barrido de 5 mV/s (tercer ciclo).	90

ANEXOS

Fig. 1 Voltamperograma del electrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ a una velocidad de barrido de 20 mV/s (quinto ciclo).	103
Fig. 2 Difractograma del electrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$	103
Fig. 3 Difractograma del electrodo de MoS_2 con 25% de LI por el método de prensado.....	104
Fig. 4 Difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de prensado.....	105
Fig. 5 Difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de prensado en malla de acero.	106
Fig. 6 Esquema del método de depósito de material por el método de secado.	107
Fig. 7 Difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de secado.	108
Fig. 8 Voltamperograma del sistema sin material activo a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).	110

NOMENCLATURA

BET	Brunauer, Emmet y Teller
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
COV	Compuestos orgánicos volátiles
cP	Centipoise
DTA	Análisis térmico diferencial
EDXS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
[EMIM][EtSO₄]	1-etil-3-metilimidazol sulfato de etilo
eV	Electrón volt
ICDD	International Centre Of Diffraction Data
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LI	Líquido iónico
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
Uv-Vis	Espectroscopia ultravioleta-visible
XRD	Difracción de rayos X

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

La dependencia energética de nuestra sociedad ha provocado que la explotación de combustibles fósiles sea excesiva, teniendo como consecuencia el agotamiento de este recurso no renovable, además de la grave problemática ambiental producida por la quema de estos combustibles. Esto ha impulsado una búsqueda de fuentes alternas de energía, como la eólica, solar, y de otras fuentes primarias como los biocombustibles y el hidrógeno. Sin embargo, la mayoría de estas fuentes de energía renovables poseen una naturaleza intermitente, por lo cual existen períodos en los que no se satisface una demanda firme de potencia. En la **figura 1.1** se muestra un esquema de las ventajas y desventajas de las diferentes fuentes de energía alterna.



Fig. 1. 1 Esquema de las diferentes fuentes de energía alternas.

De las fuentes de energía citadas anteriormente el hidrógeno representa una alternativa viable a corto plazo para poder remplazar al petróleo como vector de energía, dadas sus propiedades físicas y químicas. Además, de que es un gas limpio y de fácil obtención, y la poca contaminación que provoca es debida a la generación de vapor de agua y óxido nitroso. Una de sus propiedades importantes es la energía específica de combustión; su valor es de 120 MJ/kg en comparación con 50 MJ/kg del gas natural o con 44.6 MJ/kg del petróleo [1]. Sin embargo, al ser un gas con una densidad muy baja (0.0899 kg/m^3) el uso de hidrógeno como combustible presenta un gran reto en su almacenamiento, debido a los riesgos de tener que manejarlo a altas presiones o a temperaturas muy bajas. En la actualidad se han desarrollado varios métodos para el almacenamiento de hidrógeno; se hace un resumen de estos en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Métodos de almacenamiento de hidrógeno [2] (ρ_m = densidad gravimétrica; ρ_v = densidad volumétrica).

Método de almacenamiento	ρ_m (% masa H_2)	ρ_v (Kg H_2/m^3)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Observaciones
Cilindros de gas a alta presión	2-10	10-40	25	130-800	Gas comprimido en cilindros de acero.
Hidrógeno líquido en tanques criogénicos	---	70.8	-252	1	Pérdida continua de hidrógeno a temperatura ambiente.
Hidrógeno adsorbido	≈ 2	20	-80	100	Fisisorción sobre materiales de elevada área específica.
Adsorción en hidruros metálicos	≈ 2	150	25	1	Hidrógeno intercalado en un metal anfitrión.
Complejos	<18	150	>100	1	Complejos de AlH_4 y BH_4 . Desorción a temperatura elevada y adsorción a altas presiones.
Metales y complejos con agua	<40	150	25	1	Oxidación química de metales con agua y liberación de hidrógeno.

Se está desarrollando investigación para perfeccionar estos métodos de acumulación, particularmente la acumulación del hidrógeno por fisisorción y electroquímica. Los materiales que han sido sintetizados con este objetivo son:

Carbón activado, nanotubos de carbón, TiZrVCr, TiFe, Bi₂S₃, MoS₂, LaNi₃, SmCo₅, Pr₂Ni₇, MgH₂, TiMn_{1.5}, ZrCr₂, entre otros. [1,3].

Cabe destacar la utilización de calcogenuros de metales de transición, en particular, el MoS₂ es un compuesto de gran interés por la diversificación de aplicaciones que tiene como material absorbedor en celdas solares, baterías de ion litio, materiales optoelectrónicos debida a su propiedad fotoluminiscente, fotocatalizador; y también se ha reportado su aplicación como acumulador de hidrógeno. Este compuesto presenta una estructura hexagonal en forma laminar y una E_g de 1.2-1.9 eV [4], además de una alta resistencia mecánica [5].

El MoS₂ ha sido sintetizado por varios métodos como son: pulso de ablación por láser [5], depósito por baño químico [6], mecano-síntesis [7-8], hidrotermal [9-14], reacción redox en solución acuosa [15], estado sólido [16], precipitación [17-18]. Sin embargo, estos métodos van acompañados de pasos complejos antes y/o después de la síntesis que involucran una temperatura de calcinación y tiempos de reacción elevados, se hace un resumen de estos métodos en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Métodos de síntesis para MoS₂.

Método de síntesis	Tiempo de reacción	Temperatura de reacción	Otras condiciones
Pulso de ablación por láser ^[5]	100 ns por pulso	Ambiente	El Láser fue operado a 527 nm con una potencia de 16 W y con una velocidad de repetición de 1 kHz.
Depósito por baño químico ^[6]	2 h	800-900 °C	Utilización de argón de alta pureza.
Mecanosíntesis ^[7,8]	1 h	Ambiente	Posterior calcinación a 400°C, atmósfera de hidrógeno/tiofeno.
Hidrotermal ^[9-14]	1.5-24 h	120-300 °C	-
Reacción redox ^[15]	-	90 °C	-
Estado sólido ^[16]	1 h	850 °C	-
Precipitación ^[17,18]	0.5 h	60 °C	Posterior calcinación a 850°C.
Sonoquímica ^[21-26]	0.16-6 h	ambiente	20-40 kHz

Particularmente la sonoquímica es una técnica de síntesis que se ha utilizado para la preparación del MoS₂. Esta técnica consiste en la producción de burbujas por procesos de cavitación y rarefacción provocados por la irradiación ultrasónica (20kHz–2MHz) que colapsan violentamente provocando temperaturas y presiones elevadas (\approx 5000 K y 2000 atm). Esta técnica está dentro de la clasificación de métodos de síntesis suaves debido a que las condiciones para que se lleven a cabo las reacciones son muy bajas en comparación de los métodos tradicionales [19].

En la actualidad, está en mira la síntesis verde con el fin de disminuir al mínimo la contaminación provocada por los procesos de síntesis. La utilización de líquidos iónicos como solventes son un claro ejemplo de los avances logrados en el área, estos son compuestos que presentan baja volatilidad, buena estabilidad térmica, estructura diseñable, son líquidos en un amplio rango de temperatura, presentan una alta conductividad y una muy baja toxicidad, debido a esto se están estudiando para remplazar los compuestos orgánicos que son tóxicos, volátiles y representan una fuente de contaminación del medio ambiente [20].

El uso del hidrógeno como combustible principal será un hecho en un par de décadas, por lo que se requiere desarrollar tecnología que nos permita almacenarlo de forma eficiente y segura.

En esta investigación se sintetizó MoS₂ mediante irradiación de ultrasonido de alta potencia asistido con 1-etil-3-metilimidazol sulfato de etilo con tratamientos térmicos posteriores en N₂.

1.2 Antecedentes

La sonoquímica es una técnica de síntesis suave que se utiliza para la preparación de materiales de manera rápida y usando radiación de baja energía. Xiuwen *et al.* [21] en el año 2004, reportaron la síntesis de nanobarras de MoS₂ por método sonoquímico asistido con hidrotermal, en condiciones de reacción de 40 kHz/6h y 150 °C/4h respectivamente y usando como solvente etanol, obtuvieron un tamaño de partícula de 0.15-2 µm.

Uzcanga *et al.* [22] en el año 2005, reportaron la síntesis de microesferas de MoS₂ por método sonoquímico, usando como reactivos (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (10% peso) y CH₃COSH (9mL) y usando como solvente agua, en condiciones de reacción de 20 kHz/1h y un tratamiento térmico a 400 °C en atmósfera de H₂S/H₂ al 10% por 4h, obtuvieron un tamaño de partícula de 0.2-2 µm.

Suslick *et al.* [23] en el año 2005, reportaron la síntesis de nanoesferas de MoS₂ por método sonoquímico asistido con hidrotermal usando como reactivos Mo(CO)₆ y azufre, usaron como solvente etanol, obtuvieron un tamaño de partícula de 60 nm y una mezcla de 2 fases (MoS₂ y MoO₃). Midieron la actividad catalítica del MoS₂.

Mariyappan *et al.* [24] en el año 2012, reportaron la síntesis de nanobarras de un composito TiO₂/MoS₂ por método sonoquímico, usando como reactivos cristales de MoS₂ y TiO₂ en condiciones de reacción de 25 °C/6h por 10 min y usando como solvente acetonitrilo, obtuvieron un tamaño de partícula de 30 nm. Usaron el composito en una celda solar BHJ que mostró un voltaje de 560 mV en circuito abierto, con un rendimiento del 1.7% bajo una lámpara de 100 mW/cm².

Deorsola *et al.* [25] en el año 2012, reportaron la síntesis de nanopartículas amorfas de MoS₂ por método sonoquímico, usando como reactivos (NH₄)₂MoS₄ y (NH₄)₂S₂, mantuvieron la temperatura a 90°C, usaron como solvente agua controlando el pH a 4 con hidróxido de amonio y ácido cítrico como surfactante, probaron varias relaciones Mo:Citrato (1:1, 1:2 y 1:4), determinaron que con la relación 1:2 obtuvieron partículas con una morfología más definida y un menor

tamaño de partícula (50 nm). Utilizaron las nanopartículas en un aceite para aumentar la vida útil y mejorar sus propiedades mecánicas.

Wu *et al.* [26] en el año 2014, reportaron la síntesis de nanopartículas de MoS₂ por método sonoquímico usando como reactivo MoS₂ cristalino y N-metil-2-pirrolidona como solvente, obtuvieron partículas de MoS₂ de entre 5 y 25 nm. El MoS₂ presentó una banda de energía prohibida de 1.9 eV y fotoluminiscencia a 450 nm.

Los reportes anteriores mencionan que se producen partículas que poseen una alta aglomeración y una alta distribución de tamaño de partícula, disminuyendo así el área específica. Para poder superar este inconveniente se tienen varios reportes en los que la asistencia con líquidos iónicos como cosolventes disminuyeron la aglomeración y aumentaron la cristalinidad del compuesto; esto lo determinaron al realizar comparaciones del compuesto obtenido con líquido y sin líquido iónico.

Luo *et al.* [27] en el año 2008, reportaron la síntesis de microesferas de MoS₂ por hidrotermal asistiéndola con cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM][Cl]), en condiciones de reacción de 160, 180 y 200 °C/24h.

Ma *et al.* [28] en el año 2009, reportaron la síntesis de nanopartículas de MoS₂ con diferentes morfologías (nano-agujas, nano-flores y nano-hongos) por el método hidrotermal asistiéndola con tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM][BF₄]) y con hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM][PF₆]), en condiciones de reacción de 240 °C/24h y un tratamiento térmico a 800 °C/2h.

Li *et al.* [29] en el año 2012, reportaron la síntesis de microesferas de MoS₂ por hidrotermal asistiéndola con cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM][Cl]), usaron como reactivos molibdato de amonio (2.5 mmol) e hidracina monohidratada (10 mmol) y como solvente agua, en condiciones de reacción de 200 °C/24h. Obtuvieron microesferas de MoS₂ con un diámetro de 1-2 µm, con forma de vesículas.

La utilización de líquidos iónicos tiene la desventaja de que el proceso de síntesis es complejo haciendo que sea costoso. Sin embargo, se están desarrollando nuevos procesos de síntesis y mejora de procesos para disminuir al mínimo su costo; es el caso del 1-etil-3-metilimidazol sulfato de etilo ([EMIM][EtSO₄]) que tiene un proceso a mayor escala y es más barato, para este líquido iónico se tienen reportes de síntesis por sonoquímica en los que se ha utilizado como cosolvente de varios compuestos en los que también se ha mejorado la cristalinidad y se ha disminuido la aglomeración al ser utilizado.

Behboudnia *et al.* [30] en el año 2008, reportaron la síntesis de PbS por sonoquímica asistiéndola con [EMIM] [EtSO₄], en condiciones de reacción de 140W a 23 kHz, usaron como solvente agua y el tiempo de reacción fue de 7 min.

Taghvaei *et al.* [31] en el año 2009, reportaron la síntesis de SnO₂ por sonoquímica asistiéndola con [EMIM] [EtSO₄], en condiciones de reacción de 140W a 23 kHz, usaron como solvente agua y el tiempo de reacción fue de 60 min.

Behboudnia *et al.* [32] en el año 2009, reportaron la síntesis de CuS por sonoquímica asistiéndola con [EMIM] [EtSO₄], en condiciones de reacción de 140W a 23 kHz, usaron como solvente agua y el tiempo de reacción fue de 7 min.

Behboudnia *et al.* [33] en el año 2010, reportaron la síntesis de CdS por sonoquímica asistiéndola con [EMIM] [EtSO₄], en condiciones de reacción de 140W a 23 kHz, usaron como solvente agua y el tiempo de reacción fue de 60 min.

Cabe destacar que no se ha aplicado el MoS₂ sintetizado como acumulador de hidrógeno en los reportes antes citados. Sin embargo, existen 2 reportes en los que se ha dado esta aplicación para el MoS₂. Chen *et al* [8] en el año 2003, reportaron la obtención de nanotubos de sulfuro de molibdeno mediante una síntesis en 3 etapas que involucraba la preparación de agujas de (NH₄)₆MoS₄ a partir de (NH₄)₆Mo₁₂O₃₉·12H₂O, después una molienda del (NH₄)₆MoS₄ en atmósfera de hidrógeno (0.2MPa) a 800 rpm por 1h, y una calcinación a 400°C de la muestra en atmósfera de hidrógeno/tiofeno (H₂:C₄H₄S = 19:1). Además, realizaron un tratamiento posterior a la reacción con una solución de KOH 5M a 50 °C/1h. Obtuvieron que la muestra con el tratamiento alcalino mostró los mejores resultados debido a que presentó una mayor área específica (28 m²/g), dando lugar a un aumento de sitios donde el hidrógeno fuera adsorbido, obtuvieron un almacenamiento de hidrógeno de 1.2% en peso y una capacidad de descarga electroquímica de 262 mAh/g a una tasa de descarga de 50 mA/g.

En el año 2006, Ye *et al.* [12] sintetizaron partículas cúbicas huecas de MoS₂ por hidrotermal usando como reactivos NaF (0.012 mmol), MoO₃ (0.006 mmol) y KSCN (0.018 mmol) y agua destilada como solvente, las condiciones de reacción fueron de 220 °C/24h. Obtuvieron una capacidad de carga electroquímica de 375 mAh/g a una tasa de carga de 50 mA/g.

Para la acumulación electroquímica de hidrógeno primero determinaron los potenciales de oxidación y reducción del agua, porque en estos potenciales se forma el hidrógeno *in situ*, esta técnica de medición permite eliminar el riesgo de utilizar hidrógeno gaseoso bajo presión para que sea adsorbido de manera física. Por todo lo anteriormente expuesto se llegó a formular la siguiente hipótesis:

1.3 Hipótesis

- La obtención de nanopartículas de MoS₂ por sonoquímica asistida con el líquido iónico 1-etil-3-metil-imidazol sulfato de etilo favorece la adsorción electroquímica de hidrógeno.

1.4 Objetivos y metas

1.4.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de MoS₂ y evaluar su rendimiento como acumulador electroquímico de hidrógeno.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar nanopartículas de MoS_2 por la técnica de sonoquímica asistida con líquido iónico.
2. Caracterizar morfológica y estructuralmente los materiales obtenidos mediante Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
3. Determinar la energía de banda prohibida del material mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa.
4. Relacionar el espesor de las capas de las láminas con los modos vibracionales E^{1}_{2g} y A^{1}_{1g} por espectroscopia Raman.
5. Determinar el área específica por Brunauer, Emmet y Teller (BET) y el tamaño de poro por Barrett, Joyner y Halenda (BJH).
6. Determinar los potenciales de oxidación y reducción del hidrógeno en el sistema electroquímico.
7. Estudiar el comportamiento del MoS_2 como acumulador electroquímico de hidrógeno.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Hidrógeno

El hidrógeno es un gas incoloro e inodoro a presión y temperatura ambiente, posee un alto coeficiente de difusión y capacidad de calor específica. [34]

El hidrógeno posee una capacidad calorífica casi 3 veces mayor a la del petróleo y la poca contaminación que provoca es debida a la generación de vapor de agua y óxido nitroso, por lo que se vislumbra como fuente energética sustitutiva de los combustibles fósiles, especialmente en el sector de la automoción. [1, 35-37]

2.2 Sulfuro de molibdeno

El Sulfuro de molibdeno es un compuesto inorgánico que se encuentra en la naturaleza como molibdenita. Posee una apariencia similar a la del grafito y una estructura cristalina hexagonal. En el MoS_2 (**Figura 2.1**) cada centro de Mo(IV) ocupa una esfera de coordinación prismática trigonal, estando enlazados a seis ligandos sulfuro. Cada centro de azufre es piramidal, y está conectado a tres

centros de molibdeno. De este modo, los prismas trigonales están interconectados para dar una estructura en capas, en donde los átomos de molibdeno están intercalados entre capas de átomos de azufre [5, 38-40].

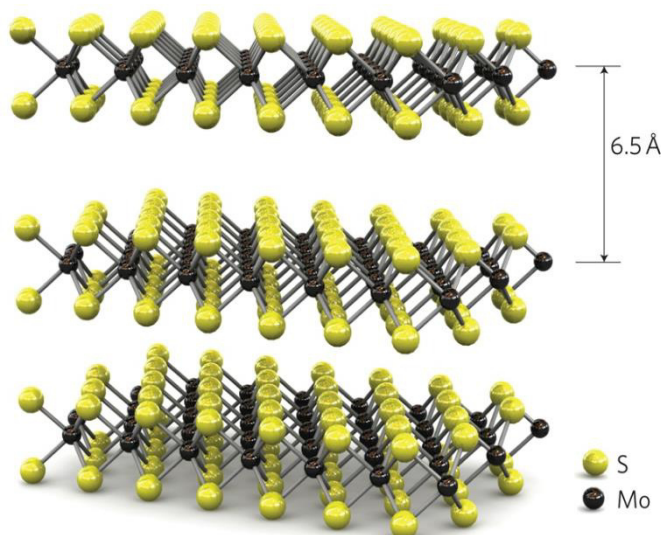


Fig. 2. 1 Estructura cristalina del MoS_2 [41].

2.3 Sonoquímica

La sonoquímica se define como el desarrollo de reacciones químicas en medio líquido utilizando como energía el ultrasonido basándose en un proceso de cavitación.

La cavitación es "la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas en un líquido. El colapso cavitacional produce un calentamiento local intenso (~ 5000 K), altas presiones (~ 1000 atm), grandes tasas de calentamiento y enfriamiento ($> 10^9$ K/s)" y chorro de corrientes líquidas (~ 400 km/h). Las burbujas de la

cavitación son burbujas de vacío. El vacío es creado por una superficie en movimiento rápido de un lado y un líquido inerte en el otro. La diferencia de presión sirve para superar las fuerzas de cohesión y adherencia en el líquido.

La cavitación se puede producir de diferentes formas, tales como Inyectores Venturi, inyectores de alta presión, rotación de alta velocidad, o transductores ultrasónicos. En todos los sistemas la energía de entrada se transforma en fricción, turbulencias, ondas y cavitación. La fracción de la energía de entrada que se transforma en la cavitación depende de varios factores que describen el movimiento del equipo de generación de cavitación en el líquido.

La intensidad de la aceleración es uno de los factores más importantes que influyen en la eficiencia de la transformación de la energía en cavitación. Una mayor aceleración crea mayores diferencias de presión. Esto, a su vez aumenta la probabilidad de la creación de burbujas de vacío en vez de la creación de ondas que se propagan a través del líquido. Por lo tanto, cuanto mayor es la aceleración mayor es la fracción de la energía que se transforma en cavitación. En el caso de un transductor ultrasónico, la intensidad de la aceleración es descrita por la amplitud de la oscilación. Mayor amplitud da como resultado la creación más efectiva de la cavitación.

2.4 Líquidos iónicos

El término líquido iónico se utiliza para describir sales iónicas con puntos de fusión menor a 100 °C. Los líquidos iónicos son sales formadas por iones asimétricos y de gran tamaño que presentan fuerzas atractivas más débiles que las que se presentan en sales convencionales, son líquidos en un amplio rango de temperatura.

La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo y heterociclos nitrogenados, destacan N-alquilpiridinio, tetraalquilamonio, N, N'-dialquilimidazolio y tetraalquilfosfonio. Mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos, como son hexafluorofosfato, triflato, trifluoroacetato, tetrafluoroborato y triflimida.

Los líquidos iónicos se clasifican en la categoría de disolventes de diseño, esto debido a la posibilidad de combinar cationes (generalmente orgánico, voluminoso y asimétrico) con aniones generalmente inorgánicos, para formar una infinidad de compuestos con las propiedades fisicoquímicas que se deseen para su uso [42].

2.4.1 Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos (LI)

Baja presión de vapor. A diferencia de las sales fundidas, presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales, por lo que tienen

una presión de vapor muy baja. Esta es la ventaja más importante ya que los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles. Además, permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde sean usados, ya sea en catálisis, extracciones líquido-líquido, etc.

Amplio intervalo de estabilidad térmica. Normalmente el límite superior de temperatura se encuentra entre 350 y 400°C dependiendo siempre de la naturaleza de los iones que conforman el LI.

Estabilidad química. Son compuestos no inflamables y químicamente inertes.

Bajo punto de fusión. Normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de -100 °C. Depende en gran medida del tamaño de LI, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del ión disminuye el punto de fusión. Mientras que un incremento en la simetría supone un aumento del punto de fusión ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos. Respecto a la carga se puede decir, de forma general, que la existencia de puentes de hidrógeno y la deslocalización incrementan el punto de fusión.

Densidad superior a la del agua. Los valores medidos hasta el momento varían entre 1.12 g/cm³ y 2.24 g/cm³.

Viscosidad elevada. Superior a los disolventes moleculares, comprendida entre 10-500 cP.

Buenas propiedades electroquímicas. Entre las que destacan su gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y su buena conductividad eléctrica.

pH variable. Podemos encontrar LI ácidos, neutros o básicos.

Elevado poder de disolución. Son considerados disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta. Por tanto, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas como organometálicas.

La solubilidad de los líquidos iónicos en los disolventes orgánicos depende de la constante dieléctrica del disolvente; cuando ésta es mayor de 6 el disolvente orgánico suele ser miscible con el LI [43].



Fig. 2. 2 Cationes y aniones más comunes en la formulación de líquidos iónicos [44].

Debido a su naturaleza iónica e híbrida orgánico-inorgánica los líquidos iónicos presentan propiedades singulares que se pueden utilizar en muchas aplicaciones. Los líquidos iónicos son generalmente buenos disolventes tanto como para compuestos orgánicos como inorgánicos, debido a que son un medio

altamente solvatante, pero muy poco coordinante, una de sus propiedades más interesantes es su muy baja presión de vapor por lo que se les considera disolventes no volátiles. Esta característica es el principal interés de estos compuestos en la química verde ya que pueden sustituir a los compuestos orgánicos volátiles (COV) como disolventes [45,46].

2.5 Almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno se puede clasificar según su estado de la materia en:

- Almacenamiento en estado gaseoso [47].
- Almacenamiento en estado líquido [48].
- Almacenamiento en estado sólido [49].

2.5.1 Almacenamiento en estado gaseoso

Consiste en almacenar el hidrógeno en tanques a presiones elevadas (200 atm o más) pero sin que este cambie a estado líquido, esta forma de almacenaje resulta costosa por la relación en peso del hidrógeno y del material (aleaciones de aceros) con que se elaboran los tanques, además resulta peligrosa porque los aceros tienden a ser fragilizados por el hidrógeno y este tiende a difundir en pequeñas cantidades.

2.5.2 Almacenamiento en estado líquido

Para almacenar el hidrógeno en estado líquido es necesario presurizarlo y enfriarlo a una temperatura de 20.28 K ($-252.87\text{ }^{\circ}\text{C}$) por lo que resulta demasiado costoso, además se tienen que utilizar tanques especiales que puedan soportar esa temperatura.

2.5.3 Almacenamiento en estado sólido

Se le denomina almacenamiento en estado sólido no porque se enfríe el hidrógeno hasta que se vuelva un sólido, sino porque forma parte de un compuesto (ejemplo: MgH_2), los hidruros son los compuestos más estudiados y los que tienen el porcentaje de almacenamiento de hidrógeno más alto [5,50]. Se espera que en los próximos años este tipo de almacenamiento sustituya al almacenamiento en tanques de alta presión.

La **figura 2.3** Muestra una clasificación del almacenamiento de una manera general, clasificándolos en almacenamiento físico y almacenamiento en materiales.

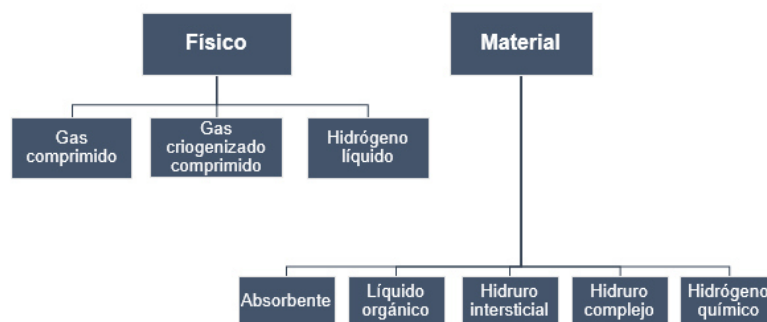


Fig. 2. 3 Clasificación de los acumuladores de hidrógeno [51].

La **figura 2.4** muestra una esquematización de cómo se da el proceso de almacenamiento en diferentes materiales y en forma física.

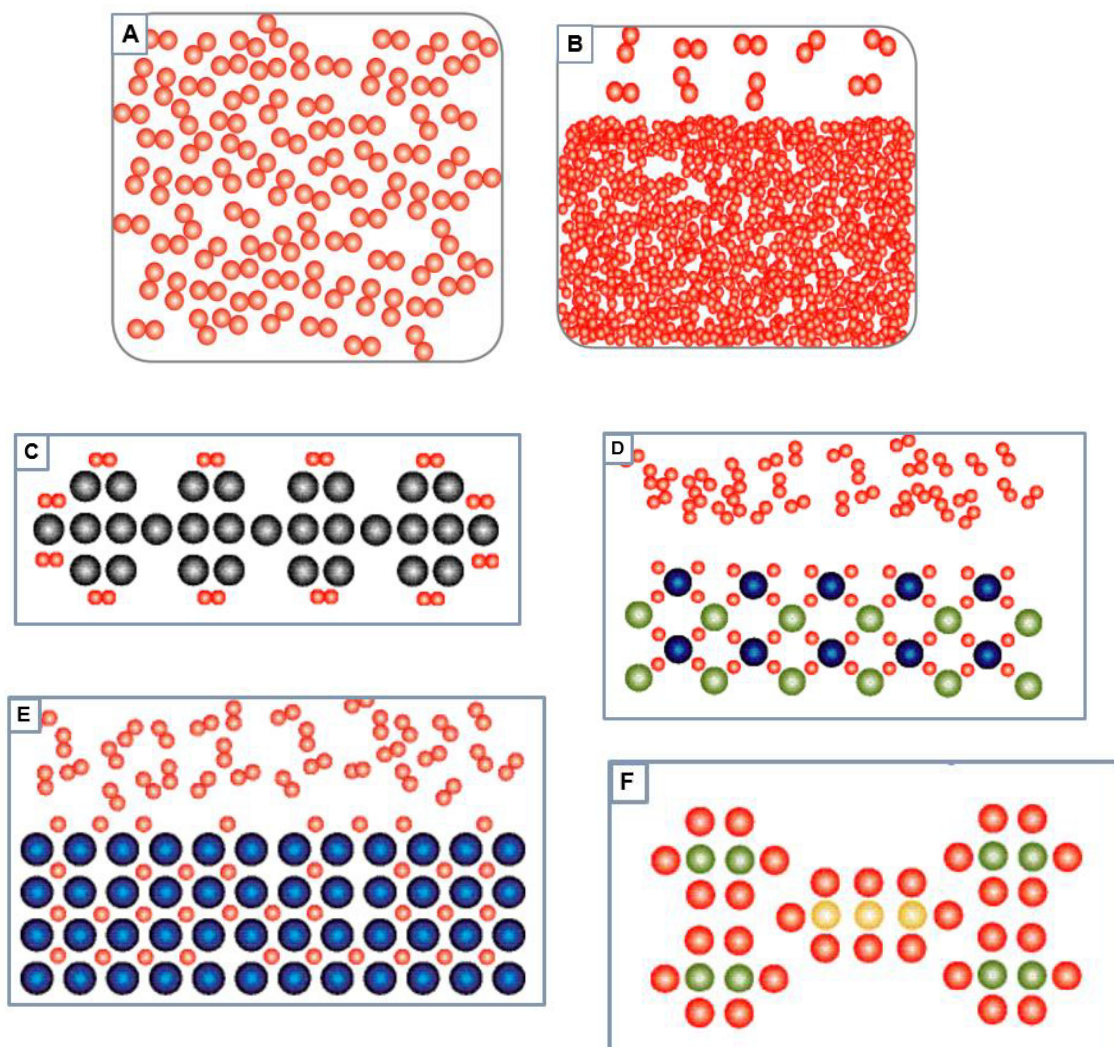


Fig. 2. 4 Esquematización química del almacenamiento de hidrógeno: a) Gas comprimido, b) Líquido, c) Adsorción superficial, d) Complejos de hidruros, e) Hidruro intermetálico e f) Hidruro químico [51].

2.6 Métodos de caracterización

2.6.1 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) mide el cambio de masa de una sustancia en función de la temperatura o tiempo. Una pequeña cantidad de muestra (miligramos) es calentada a velocidad constante, manteniendo la misma masa hasta la aparición de un evento térmico (por ejemplo, una descomposición) a una cierta temperatura. Bajo estas condiciones de calentamiento, el evento ocurre bajo un rango de temperaturas hasta la obtención de una segunda masa constante de la muestra. La masa inicial y final, así como la diferencia de masas ΔW son características de la muestra y pueden ser usadas para cálculos cuantitativos de composición. Sin embargo, el rango de temperaturas depende de diferentes variables como: la velocidad de calentamiento, la naturaleza del sólido (por ejemplo: tamaño de partícula) y la atmósfera a la cual se hace el calentamiento.

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica que compara la temperatura de la muestra con la de un material de referencia inerte durante un programa de temperatura. La temperatura de la muestra y el material de referencia deben ser las mismas hasta que ocurra un evento térmico (por ejemplo, fusión, descomposición o cambio en la estructura cristalina) en la muestra, en cuyo caso la temperatura de la muestra o bien es menor (si el cambio es endotérmico) o mayor (si el cambio es exotérmico) a la temperatura del material de referencia [64].

2.6.2 Difracción de rayos X (XRD)

Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento.

En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos X en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea. Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom (Å). Los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å.

La difracción de rayos X es un método usado para identificar las fases y estructura cristalina presentes en una muestra sólida, observada por la dispersión del patrón de un haz de rayos X sobre una red plana formada por un arreglo uniforme de átomos.

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

Este efecto se muestra en la **figura 2.5** en donde la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: que el espaciado (d) entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.

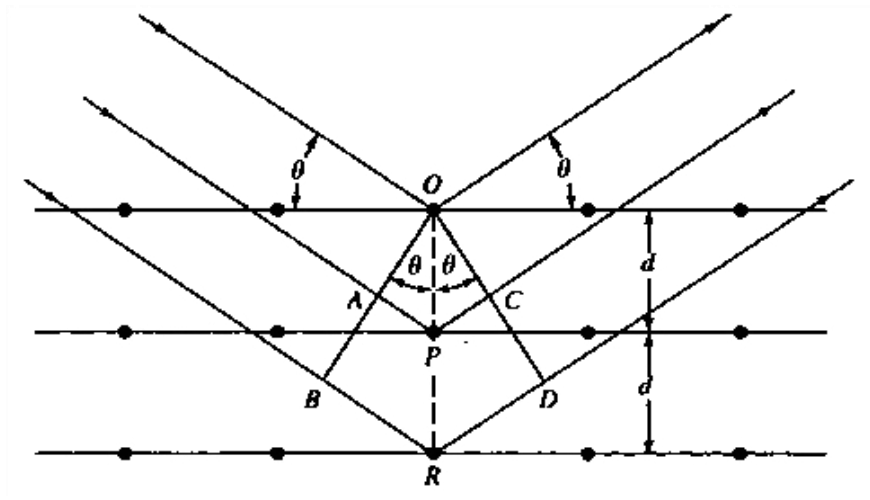


Fig. 2. 5 Difracción de rayos X en un cristal [52].

El haz de radiación choca con la superficie del cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O , P y R . si la distancia:

$$AP + PC = n\lambda \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$AP = PC = d \operatorname{Sen} \theta \quad \text{Ecuación (2)}$$

donde n es un número entero de la longitud de onda λ , la radiación dispersada está en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación; y d es la distancia interplanar del cristal. Para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal.

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta \quad \textbf{Ecuación (3)}$$

La difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Los métodos de rayos X de polvo cristalino se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Por lo que para la identificación se utilizan patrones de las sustancias.

Un difractómetro es un instrumento de precisión con dos ejes de rotación independientes (θ y 2θ). Este equipo permite obtener los datos de intensidad de un haz difractado de rayos X, como una función del ángulo. Los componentes esenciales de un difractómetro de rayos X utilizado en un laboratorio de análisis de materiales son:

- La fuente de rayos X, generalmente un tubo de rayos X.
- Un goniómetro, que se encarga de los movimientos mecánicos precisos del tubo, la muestra, y el detector.
- El detector de rayos X.
- La electrónica para contar impulsos del detector en sincronización con las posiciones del goniómetro. Los datos típicos comprenden una lista de los

conteos del detector en función del ángulo 2θ , cuya gráfica es el patrón de difracción [52].

2.6.3 Microscopia electrónica

Los principios básicos que rigen la microscopía electrónica son análogos a la microscopía óptica. Mientras que los microscopios ópticos utilizan luz y lentes para iluminar y magnificar la muestra, los microscopios electrónicos utilizan electrones de alta energía y lentes electromagnéticos (bobinas magnéticas).

Los electrones se generan pasando corrientes altas a través de tungsteno o cristales de LaB_6 o CeB_6 , produciendo temperaturas del orden de 2700 - 2900 K o 1500 K, respectivamente. La liberación térmica de los electrones en el nivel de Fermi del material se conoce como emisión termoiónica. La saturación del filamento se produce cuando un calentamiento adicional no aumenta la cantidad de electrones que se emiten. Los electrones expulsados del cátodo de filamento son enfocados por un cilindro de Wehnelt cargado negativamente, y atraídos hacia una placa cargada positivamente que contiene una pequeña abertura. Los electrones que se escapan a través de la apertura se dirigen hacia la muestra.

La diferencia de voltaje entre el filamento y la placa se conoce como el voltaje de aceleración. Este valor es directamente proporcional a la energía del haz de

electrones que se dirige hacia la columna. Mientras que el rango de voltaje del SEM es de 200 V - 30 kV.

Todos los microscopios electrónicos deben funcionar bajo condiciones de alto vacío ($10^{-6} - 10^{-9}$ Torr), que proporciona un medio de aislamiento entre el cátodo y el ánodo, prolonga la vida útil y la eficiencia del cañón de electrones.

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies. Así, un examen por microscopia de electrones es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido [53].

2.6.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra (**Figura 2.6-C**). El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100% de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda. Por ejemplo: flouropolímeros (Spectralon).

La reflectancia difusa es una variación de la espectroscopia de UV-Vis que se utiliza en materiales sólidos, esta nos permite determinar la longitud de onda que absorben los materiales y así determinar la energía de banda prohibida de estos

para clasificarlos (aislante, semiconductores y conductores) mediante el siguiente factor de conversión (Ver ecuación 4) [52]:

$$\text{Longitud de onda (nm)} = \frac{1240.8}{\text{energía (eV)}} \quad \text{Ecuación (4)}$$

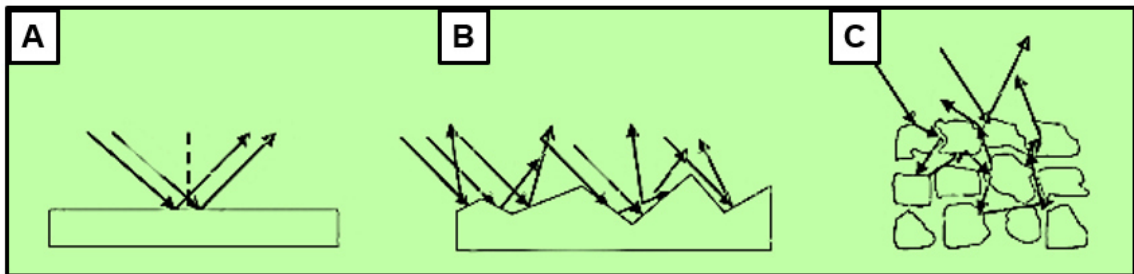


Fig. 2. 6 Reflexión en una muestra a) especular, b) regular y c) partículada [57].

2.6.5 Espectroscopia Raman

La dispersión es la desviación de la luz de su dirección original. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con un centro de dispersión, dando lugar a la dispersión de la luz incidente. Estas interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones de las moléculas, produciendo momentos eléctricos oscilantes que emiten radiación en todas las direcciones.

Existen dos tipos básicos de dispersión (**Figura 2.7**):

- Elástica: Misma frecuencia que la luz incidente, conocida como dispersión Rayleigh.

- Inelástica: Se divide en dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (Raman Stokes) y, la que tiene frecuencia más alta (Raman anti-Stokes) que la luz incidente.

La espectroscopia Raman se fundamenta en la dispersión inelástica de la luz, también conocida como dispersión Raman.

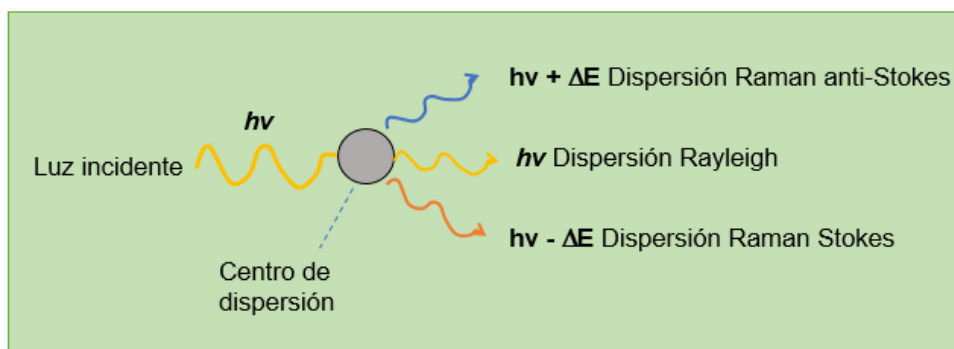


Fig. 2. 7 Representación esquemática de la dispersión de la luz [52].

En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar los electrones a un nivel electrónico de mayor energía, por lo que sólo se logra cambiar el estado vibracional de la molécula (**Figura 2.8**)

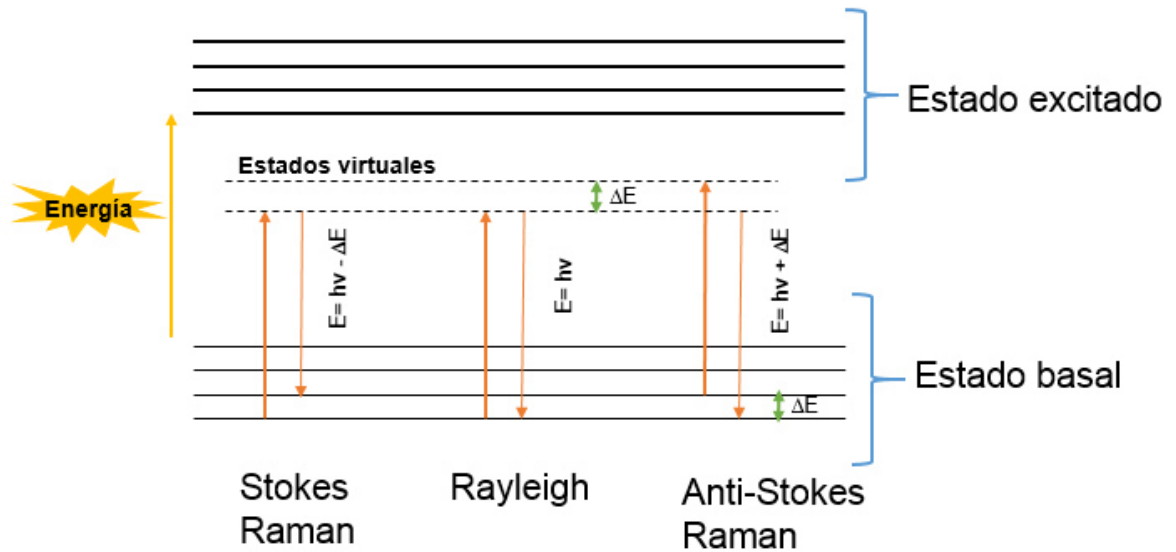


Fig. 2. 8 Diagrama energético donde se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia [52].

Debido a que solo una fracción de los fotones es dispersada inelásticamente, las líneas Raman son muy débiles (10^{-6} de la intensidad de la línea Rayleigh), por lo que es necesario utilizar un láser de alta densidad energética para facilitar la detección de las señales. [52]

2.6.6 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno permite determinar las propiedades texturales de los materiales (volumen de poro, distribución de tamaño de poro y área superficial).

Los datos obtenidos a partir de esta técnica son fiables sólo si cumplen ciertas condiciones. Para establecer estas condiciones y por tanto las limitaciones de la técnica es necesario identificar los diferentes mecanismos de fisisorción, así

como su dependencia con la porosidad y otros factores. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 kJ/mol. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Hay cinco tipos de isotermas, que corresponden a cinco clases de sólidos diferentes. La clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo. Para determinar isotermas de adsorción a 77K (a nivel del mar) se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo

sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. Para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio. Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificándola de los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura. Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo ha de ser de 10^{-4} Torr. Respecto a la temperatura de desgasificación, al depender fuertemente la velocidad de desorción de la temperatura, cuanto mayor sea ésta más rápidamente se desgasifica, pero hay que evitar que se produzcan cambios en la estructura del sólido. La clasificación de los poros según su medida, tomando como referencia la boca de poro es:

- Microporo: inferiores a 20 Å
- Mesoporo: de 20 a 500 Å
- Macroporo: mayores de 500 Å

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).

- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación 5.

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[\frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_o} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde:

V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato,

P_o es la presión de saturación del N_2 a 77 K,

V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa,

C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{V_m AN}{M} \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde:

A es el número de Avogadro

M es el volumen molar del gas

N es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0.162 nm²)

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m se utiliza los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N₂ en una mezcla N₂/He) comprendidas entre 5 y 20%. Representando P/P_o frente a $P/[V(P-P_o)]$, y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación (1) se obtienen la pendiente, $(C-1)/V_m C$, y la ordenada en el origen, $1/V_m C$. De esta manera quedan determinados los valores de C y V_m . El área superficial S (m²/g) se obtiene a partir de la ecuación (6) con el valor calculado de V_m y tomando 0.162 nm² como sección de la molécula de N₂.

Se puede obtener también el tamaño de partícula a partir de valores de área suponiendo que el cristal es cúbico. La ecuación que da la superficie de la partícula según Benan y Boudart es [54]:

$$S = 5/(\rho d) \quad \text{Ecuación (7)}$$

Donde:

S: área superficial

ρ : densidad

d: diámetro

2.6.7 Adsorción de hidrógeno

Para el ajuste de los datos obtenidos de las isothermas de adsorción se utilizan 2 modelos (a bajas y altas presiones), modelo Duvinin-Astakhov y el modelo Zhou-Zhou [61,62].

Ecuación del modelo Duvinin-Astakhov:

$$n_{ad} = n_P \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E_0} \ln(P_r^{-1}) \right]^n \right\} \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde:

n_{ad}: cantidad adsorbida a la presión relativa $P_i = P/P_0$.

N_p: capacidad límite de llenado de los microporos.

E₀: energía característica.

n: parámetro de heterogeneidad.

R: constante universal de los gases

T: temperatura.

El método Zhou-Zhou se utiliza para el análisis de las isothermas de adsorción de H₂ obtenidas hasta una presión de 7500 Torr.

Ecuación del modelo Zhou-Zhou [63]:

$$n = n_t^0 [1 - \exp(-bp^q)] - P_b V_a \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde:

n: capacidad límite de adsorción (adsorción en exceso).

n_t: adsorción absoluta.

b: parámetro relacionado con la energía de adsorción.

q: parámetro relacionado con la heterogeneidad del sistema.

P_b: densidad de la fase gaseosa.

V_a: volumen adsorbido.

P_b y **V_a** están relacionados con la presión por una función polinomial para cada temperatura.

$$P_b = \sum_{i=1} C_i P^i \quad \text{Ecuación (10)}$$

$$V_a = \sum_{j=0} C_j P^j \quad \text{Ecuación (11)}$$

Sustituyendo (10) y (11) en la ecuación (9) se obtiene (12)

$$n = n_t^0 [1 - \exp(-bp^q)] - (\sum_{i=1} C_i P^i) \cdot (\sum_{j=0} C_j P^j) \quad \text{Ecuación (12)}$$

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología experimental que se llevó a cabo se divide en 4 etapas:

- **Etapa 1:** consiste en la preparación de las nanopartículas de MoS_2 .
- **Etapa 2:** comprende la caracterización estructural y morfológica del compuesto obtenido.
- **Etapa 3:** evaluación del material como acumulador de hidrógeno por el método volumétrico.
- **Etapa 4:** preparación del electrodo y la evaluación del material como acumulador electroquímico.

3.1 Síntesis de MoS_2

Para la síntesis del compuesto se disolvieron 0.5 mmol de ácido heptamolíbdico ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 85%, Fermont) en una solución de HCl 0.8 M, después se calentó en plancha hasta 90°C (30 min) y se le agregó 1.0 mmol de tioacetamida (CH_3CSNH_2 , 99%, Sigma Aldrich), después se le colocó el sonificador con una intensidad del 80% (104 W) durante 15 min de forma continua, luego se le

agregaron 0.5mmol de clorhidrato de hidroxilamina (agente reductor) y se mantuvo en agitación por 60 minutos. Además, se realizaron variaciones con diferentes porcentajes en peso del líquido iónico 1-etil-3-metil-imidazol sulfato de etilo, según la **Tabla 3** Posteriormente se centrifugó el precipitado obtenido lavándolo con etanol y agua 3 veces, y se secó en un horno de vacío a 80°C durante 3 horas. Se disolvió primero el ácido heptamolíbdico y después se agregó el LI.

Tabla 3. Composición y cantidad de solvente usado en las muestras de MoS₂.

% LI, p/p	Solvente total, mL
0	20 (vaso precipitado de 50 mL)
5	80 (vaso precipitado de 100 mL)
10	120 (vaso precipitado de 150 mL)
25	160 (vaso precipitado de 250 mL)

La utilización del LI en una mayor proporción o como único solvente no fue posible debido a que bajo las condiciones utilizadas no se obtenía el MoS₂.

La **figura 3.1** muestra el equipo sonificador (Vibra Cell 130) usado, este consiste en un piezoeléctrico (de 6 mm de diámetro) formado de una aleación de titanio, vanadio y aluminio que se sumerge en una solución que contiene los reactivos

para la síntesis. El equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Materiales II, EGC, FCQ, UANL.



Fig. 3. 1 Sonificador Vibra Cell 130.

3.2 Calcinación (Análisis térmico diferencial)

El polvo obtenido de la síntesis se encontraba amorfo (esto fue comprobado por XRD) por lo que fue necesario realizar un proceso de calcinación para cristalizar el material, este se llevó a cabo colocando el polvo en un barquito de cerámica a 800 °C durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno, se utilizó un horno tubular OTF-1200X-S. La temperatura de calcinación fue determinada mediante el análisis térmico diferencial y gravimétrico (DTA/TGA) a una velocidad de 10 °C/min, en un rango de 25 a 1000 °C en N₂. El analizador térmico utilizado fue un SDT Q600 de TA Instruments.



Fig. 3. 2 Analizador térmico simultáneo SDT Q600.

3.3 Caracterización (etapa 2)

3.3.1 Difracción de rayos X

El análisis de las fases cristalinas de las muestras se realizó por difracción de rayos X en polvos. Se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker D2 Phaser con una lámpara de Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los difractogramas se registraron en un intervalo de 2θ de 5° a 90° con un paso de 0.05° y con un tiempo por paso de 0.5s, comparando los difractogramas obtenidos con los reportados en la base de datos PDF2-ICDD 2013 (International Centre Of Diffraction Data). El equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Materiales II, EGC, FCQ, UANL.



Fig 3. 3 Difractómetro Bruker D2 Phaser.

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para la determinación del tamaño y la morfología del material se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido. Las micrografías del material se obtuvieron de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL modelo JSM-6701F a 5,10 y15 kV, el cual se muestra en la **figura 3.3** y se encuentra ubicado en el Laboratorio de Caracterización Microestructural de Materiales Avanzados, EGC, FCQ, UANL.



Fig 3. 4 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL modelo JSM-6701F.

3.3.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de Transmisión FEI Titán 80-300 kV para realizar un estudio morfológico, estructural y elemental de las muestras. El equipo se encuentra ubicado en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA).

Las muestras fueron diluidas en isopropanol y dispersadas en baño de ultrasonido; y se depositó una gota sobre una rejilla filmada con carbono.

En campo claro se obtuvieron imágenes de la morfología general de las muestras e imágenes de alta resolución, en las que se observó la periodicidad de los planos cristalinos y se determinó la distancia interplanar de estos.

El modo de difracción de electrones de área selecta se utilizó para obtener patrones de difracción de electrones que corroboren la caracterización estructural realizada por difracción de rayos X, debido a que la penetración del haz de electrones es mucho mayor (de 1,000 a 10,000 veces más) y que se puede seleccionar un área específica de la muestra.

El haz de electrones también permite realizar caracterización elemental de la muestra, esta se conoce como espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDXS), esta se realizó con el fin de determinar la cantidad de (%p y %m), de los elementos presentes en la muestra.



Fig 3. 5 Microscopio electrónico de transmisión FEI Titán 80-300 kV.

Los patrones de difracción de electrones de área selecta fueron indexados con el software CrystBox Server 1.10.

3.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa

Para la determinación de la energía de banda prohibida se utilizó un espectrofotómetro de Uv-Vis-NIR Cary 5000, ubicado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), UANL, (**Figura 3.5**) para determinar la absorción del material. Para esto se utilizó una esfera de integración, obteniendo un espectro de reflectancia (R%), usando como blanco (100% reflectancia) un fluoropolímero (Spectralon).

El espectro de absorción se obtiene representando $1/R$ o la función Kubelka Munk $F(R)$ vs longitud de onda [52].

$$F(R) = (1-R)^2/2R$$

Ecuación (13)

La energía de banda prohibida de un semiconductor se calcula construyendo una curva Tauc a partir de la siguiente función:

$$F(R) = (h\nu)^n$$

Ecuación (14)

Donde:

n: Exponente que depende del tipo de transiciones que se llevan a cabo en el semiconductor.

h: Constante de Planck.

ν: Frecuencia.



Fig 3. 6 Espectrómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR.

3.3.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se utiliza regularmente para obtener la composición química, debido a que las bandas obtenidas son características de cada elemento y de cada enlace formado (ya sea orgánico o inorgánico). En esta investigación se utilizó la espectroscopia Raman para relacionar la señal de dos modos frecuenciales con el número de capas (láminas) del material, con el fin de determinar el espesor de las láminas que está relacionado con el área superficial. El equipo utilizado fue un Micro-RAMAN DXR Thermoscientific con un láser de 532 nm, ubicado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), UANL, **Figura 3.6**.



Fig 3. 7 Micro-RAMAN DXR Thermoscientific.

3.3.6 Adsorción física de nitrógeno (BET y BJH)

Para la evaluación del área superficial, tamaño y distribución de poro se realizaron mediciones de adsorción física de nitrógeno.

Las muestras fueron activadas a 120 °C durante 2 horas y las mediciones se llevaron a cabo a 75.15 K a una presión atmosférica de 585 mmHg. El equipo utilizado fue un analizador de sorción por presión Micromeritics ASAP 2050, ubicado en el Laboratorio de Adsorción del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA), IPN, **Figura 3.7**.

3.3.7 Adsorción física de hidrógeno- método volumétrico (etapa 3)

Para la evaluación de la adsorción física de hidrógeno se utilizó el método volumétrico que consiste en colocar una muestra en polvo en un contenedor al que se le administra un volumen de hidrógeno (calculado antes de realizar la medición) a diferentes presiones, la cantidad de hidrógeno adsorbido se determina con la diferencia del volumen inicial con respecto al final. El equipo utilizado fue un analizador de sorción por presión Micromeritics ASAP 2050.



Fig 3. 8 Analizador de sorción por presión Micromeritics ASAP 2050.

3.3.8 Preparación de los electrodos (etapa 4)

3.3.8.1 Electrodo de trabajo

Para preparar el electrodo se mezclaron 0.2g de MoS_2 con 0.1g de Ni en polvo y 0.02g de politetrafluoroetileno, después se preparó una pastilla (1cm de diámetro) con la mezcla y se le colocó un contacto de esponja de níquel de cada lado (en forma de sándwich) y se prensó a 200 kg/cm^2 ($\sim 2850 \text{ psi}$).

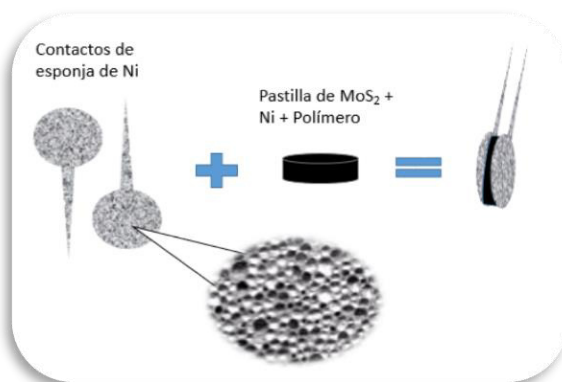


Fig 3. 9 Esquema de la preparación del electrodo de trabajo.

3.3.8.2 Contraelectrodo

Para la preparación del contraelectrodo se utilizó una esponja de níquel de 4 cm² a la que le fue electrodepositado hidróxido de níquel, se utilizó como medio una solución de nitrato de níquel 1 M con nitrato de sodio 0.1 M, la electrodeposición fue llevada a cabo mediante corriente catódica de 3 mA/cm² durante 750 segundos.

3.3.8.3 Electrodo de referencia

El electrodo de referencia utilizado fue un electrodo de Hg/HgO (que presenta un potencial de 0.098 V vs ENH) debido a que el electrolito utilizado fue una solución de KOH 5M.

3.3.9 Voltamperometría cíclica

Esta técnica se realizó para determinar los potenciales de reducción y oxidación del hidrógeno en la interfase MoS₂/Ni. Las mediciones se realizaron dentro de un rango de potencial de -1.2 a -0.4 V a diferentes velocidades de barrido de 1 - 50 mV/s.

3.3.10 Adsorción electroquímica de hidrógeno

La adsorción electroquímica de hidrógeno se realizó midiendo ciclos galvanostáticos de carga y descarga en un sistema de 3 electrodos usando como electrolito KOH 5 M. Los electrodos fueron cargados a 100 mA/g durante 5 h y descargados a 50-200 mA/h.

Para la realización de las pruebas electroquímicas (voltamperometría cíclica y los ciclados galvanostáticos) y la preparación del contraelectrodo se usó un Potenciostato Biologic VMP3 ubicado en el Laboratorio de Materiales II, EGC, FCQ, UANL.

3.4 Disposición de Residuos

Residuos	Colector
Residuos de los lavados del material con agua.	A
Residuos de los lavados del material con etanol y acetona.	C
Electrodos de Ni con MoS ₂	B
Material impregnado con sólidos (MoS ₂ , azufre, MoO ₃).	Basura Industrial

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Previo

Como se menciona en el apartado **3.1** fueron obtenidas 4 composiciones (0, 5, 10 y 25% de LI) en las que se obtuvo como único producto el MoS_2 , el objetivo de variar la composición de la mezcla de solventes fue de observar el efecto del LI en la morfología, sin embargo, al utilizar un porcentaje mayor de 25% LI se obtuvo una mezcla de fases de sulfuro y óxido de molibdeno y al aumentar más la cantidad ($\geq 50\%$) de LI sólo el óxido correspondiente. Este efecto se debe a que el LI al ser sometido al ultrasonido empieza a aumentar su temperatura rápidamente y debido a que su punto de fusión es mayor que el del agua (162°C), Al descomponerse la tioacetamida se esperaría que el H_2S y los iones HS^- atacaran a los iones molibdato. Sin embargo, ocurre una competencia con cadenas orgánicas producto de la descomposición del líquido iónico por la alta temperatura y el ultrasonido, que forman con el ácido sulfhídrico y el ion HS^- compuestos organosulfurados [66], aunado a esto el molibdato también se empieza a descomponer en óxido haciendo imposible la obtención del MoS_2 .

4.2 Caracterización del producto

El MoS₂ sintetizado fue caracterizado mediante:

- Análisis térmico (**DTA-TGA**)
- Difracción de rayos X (**XRD**)
- Microscopia electrónica de barrido (**SEM**)
- Microscopia electrónica de transmisión (**TEM**)
- Espectroscopia Raman
- Espectroscopia de reflectancia difusa (**Uv-Vis**)
- Adsorción de nitrógeno (**BET y BJH**)

4.2.1 Difracción de rayos X

4.2.1.1 Difracción de rayos X de la muestra de MoS₂ sin tratamiento térmico

La **figura 4.1** muestra los difractogramas del material sintetizado sin tratamiento térmico, se observan picos muy anchos y con baja intensidad, indicando que la muestra presenta baja cristalinidad, esto se debe a que la energía proporcionada por el ultrasonido no es suficiente para que la estructura se ordene en una red cristalina, además se observa que contiene azufre elemental en dos fases, se hace la comparación con las fichas (S₈, monoclinico) ICDD-01-077-0145 y (S₈, ortorrómbico) ICDD-01-071-0137.

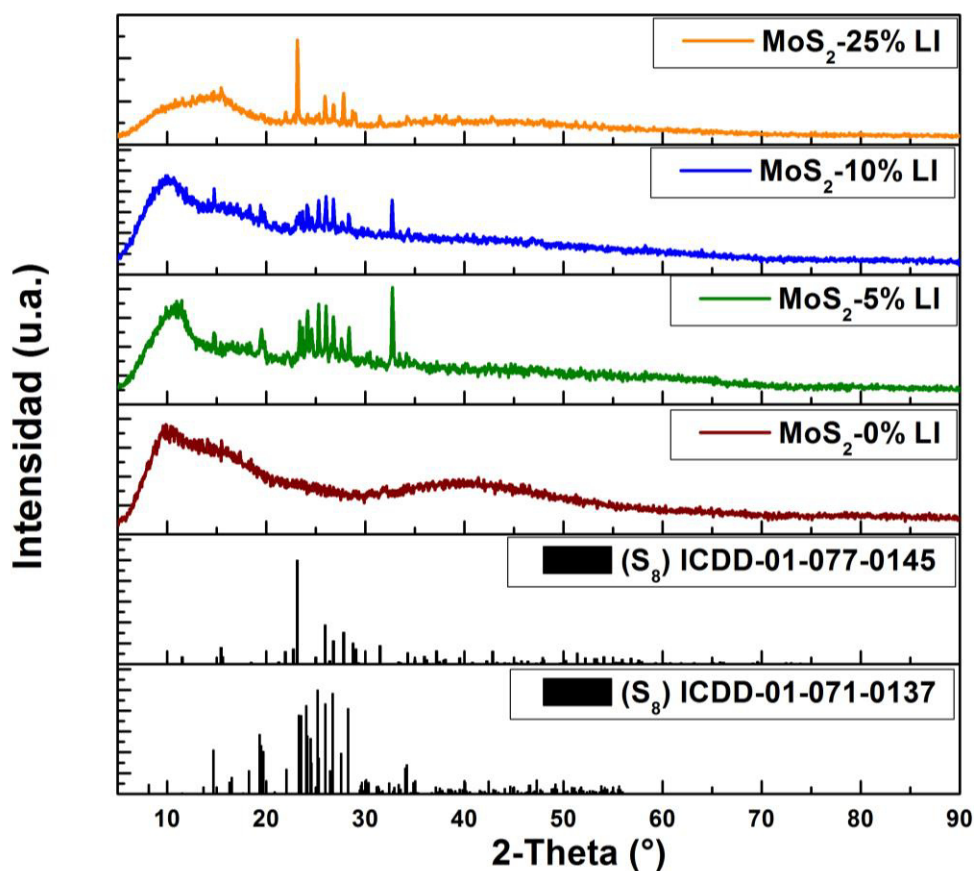


Fig 4. 1 Difractogramas del MoS₂ amorfo con 0, 5, 10 y 25% de líquido iónico.

4.2.2 Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA)

En la **figura 4.2** se muestra el análisis térmico simultáneo del MoS₂ con 5%LI en atmósfera de nitrógeno, se realizó con el fin de corroborar la temperatura de calcinación para el tratamiento térmico, esto para cristalizar el material. En la curva de TGA se registró una pérdida constante de peso desde el inicio hasta 800°C con algunos cambios en las pendientes. El primer cambio de pendiente se apareció a los 100°C con una pérdida en peso del 2% y fue atribuido a la pérdida de humedad en el material. El segundo cambio de pendiente se muestra hasta ~420°C con una pérdida en peso del 13% debido a la pérdida de material orgánico (LI y solvente) presente en la muestra, el tercer cambio de pendiente, cuya asociación se señala en la parte de DTA, se observa hasta 800°C con una pérdida en peso del 25% y es atribuido a pérdida de material orgánico (LI).

En la curva de DTA se registraron un par de picos endotérmicos entre 50 y 100, y 140°C indicando la pérdida de humedad. A los 270°C se registró un pico endotérmico ancho con pérdida en peso (no reversible) que se atribuye a descomposición por oxidación de compuestos orgánicos (LI y solvente). A 420 °C se registró un pico exotérmico correspondiente a la pérdida de compuestos orgánicos (descomposición del líquido iónico ocluido en la matriz del compuesto), SO, SO₂, CO y CO₂.

A los 800 °C la muestra dejó de perder peso por lo que se decidió tomar como la temperatura a la cual se llevaría a cabo la calcinación de las muestras.

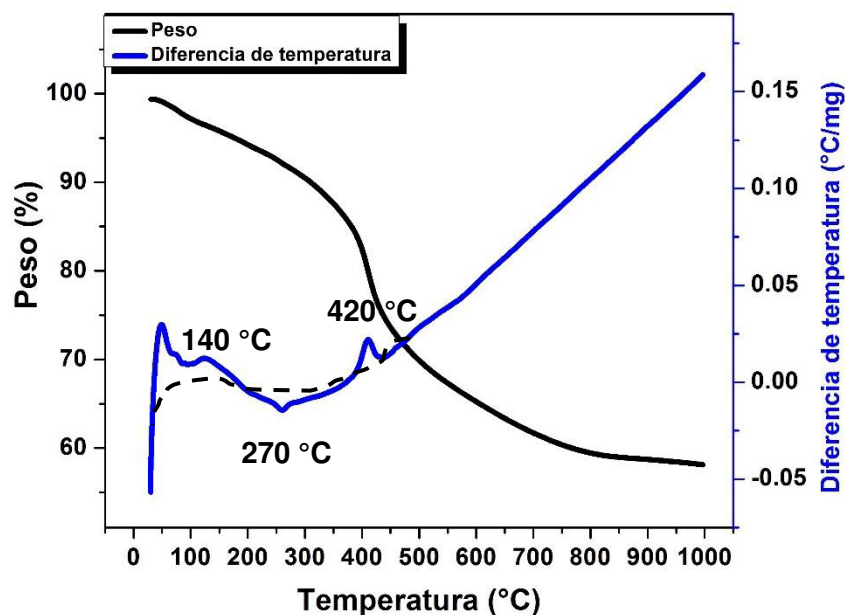


Fig 4. 2 Termograma del MoS₂-5 sin tratamiento térmico.

4.2.2.2 Difracción de rayos X de las muestras de MoS₂ con tratamiento térmico

La **figura 4.3** muestra los difractogramas de MoS₂ obtenidos para cada porcentaje de líquido iónico utilizado (0, 5, 10 y 25%p/p) después de haber recibido un tratamiento térmico a 800 °C durante 2 h en atm de N₂, con el objetivo de aislar los efectos del líquido iónico. Los difractogramas fueron indexados con la ficha del JCPDS 00-037-1492 que corresponde al MoS₂ hexagonal. Los difractogramas de las muestras con 0, 5 y 10%LI mostraron un comportamiento similar en la forma y relación de tamaño de los picos, sin embargo, la muestra con 0%LI mostró un mayor grado de cristalinidad (~4000 cuentas), mientras que las muestras con 5 y 10%LI mostraron un grado de cristalinidad menor (~2000 cuentas). Esta disminución de la cristalinidad es debida al aumento de la

viscosidad del medio de reacción por el líquido iónico, provocando una disminución en la difusión del material hacia el seno de la reacción. También se puede observar que los planos (100) y (110) incrementan su intensidad, y al contrario la intensidad de los planos (102) y (105) disminuye, este comportamiento se observa en los difractogramas de las muestras 0, 5 y 10% de LI y se debe a que las partículas forman láminas delgadas, este cambio de los planos es característico en síntesis por vía hidrotermal donde se tiende a obtener partículas esféricas formadas por nano-láminas [28]. El difractograma de la muestra con 25% de LI se sigue observando la tendencia de que a mayor % de LI disminuye la cristalinidad del compuesto debido a la viscosidad. También se registró una disminución en la intensidad del plano (002), este fenómeno es debido a la disminución de la cantidad de láminas apiladas [55].

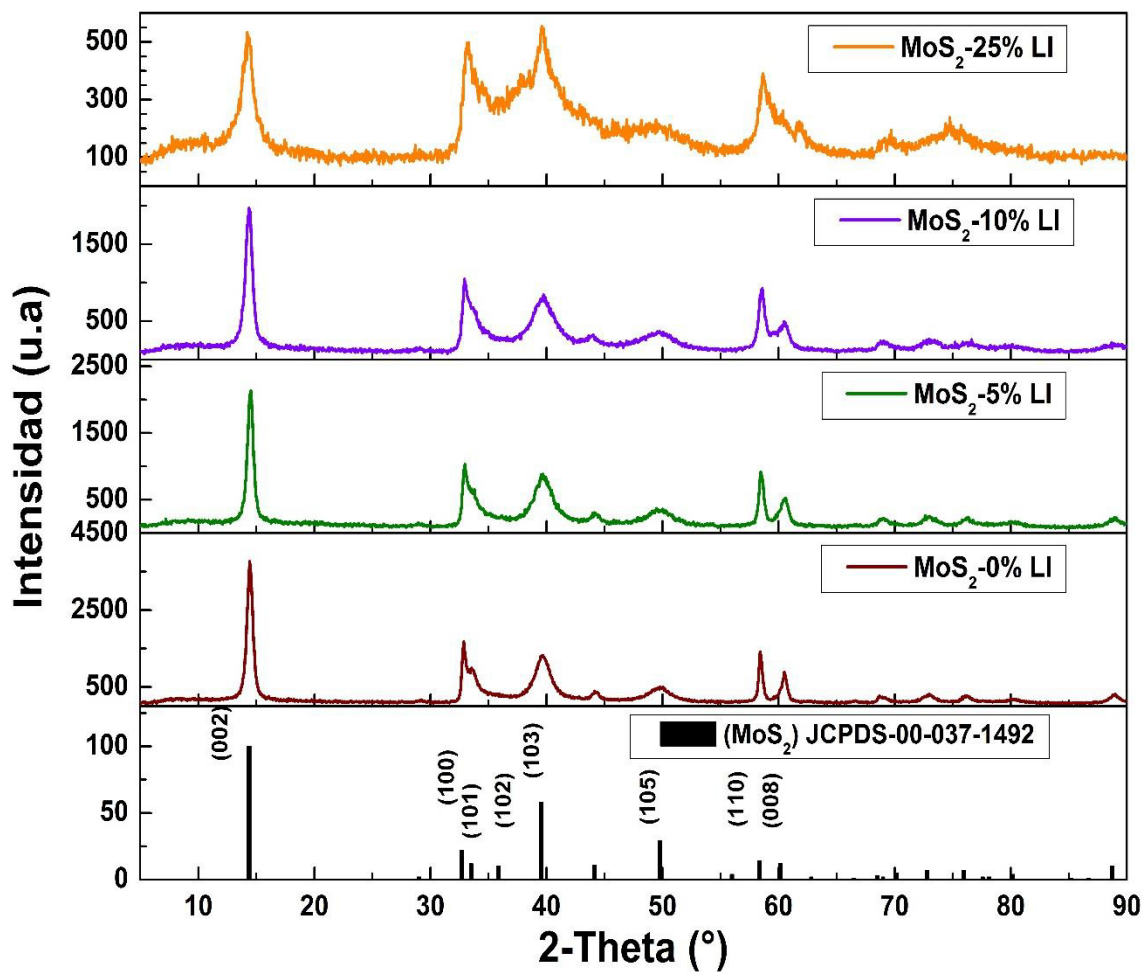


Fig 4. 3 Difractogramas del MoS₂ con 0, 5, 10 y 25% de líquido iónico.

4.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La **figura 4.4** se muestra la micrografía de la muestra con 0% de LI 50 KX, donde se aprecian partículas laminares aglomeradas cuyos tamaños varían entre 50 y 200 nm de diámetro.

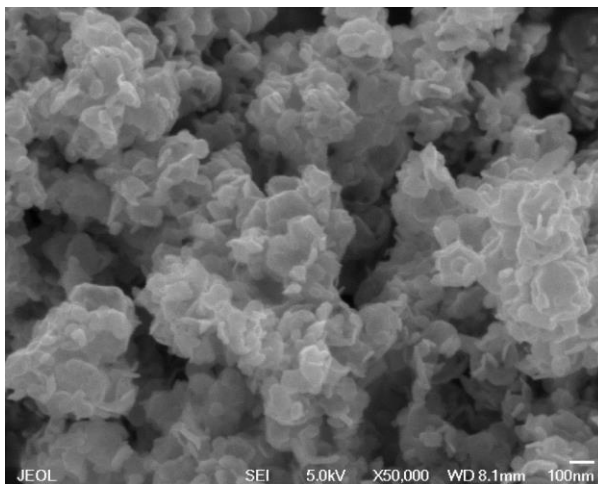


Fig 4. 4 Micrografía del MoS₂ con 0% de líquido iónico (SEM).

En la **figura 4.5** se muestra la micrografía de la muestra con 5% de LI a 50 KX, donde se aprecian partículas aglomeradas cuyos tamaños varían entre 100 y 200 nm de diámetro, pero a diferencia de la muestra con 0% se observan partículas no laminares que se encuentran sinterizadas.

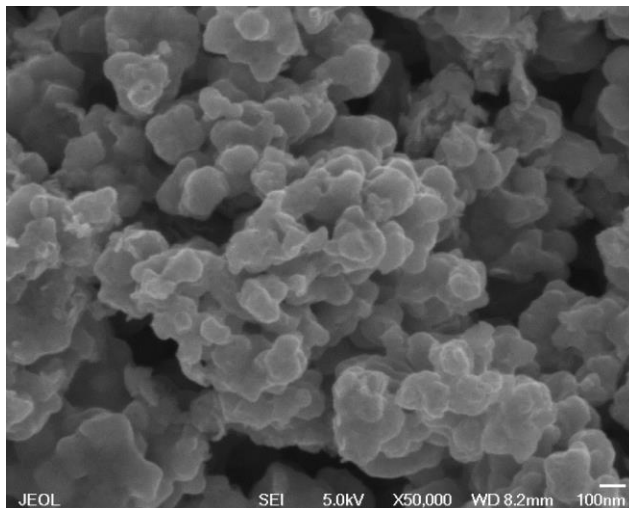


Fig 4. 5 Micrografía del MoS₂ con 5% de líquido iónico (SEM).

En la **figura 4.6** se muestra la micrografía de la muestra con 10% de LI a 10 KX, donde se aprecian partículas aglomeradas cuyos tamaños varían entre 200 y 500 nm de diámetro, se aprecia una mezcla de partículas amorfas y laminares.

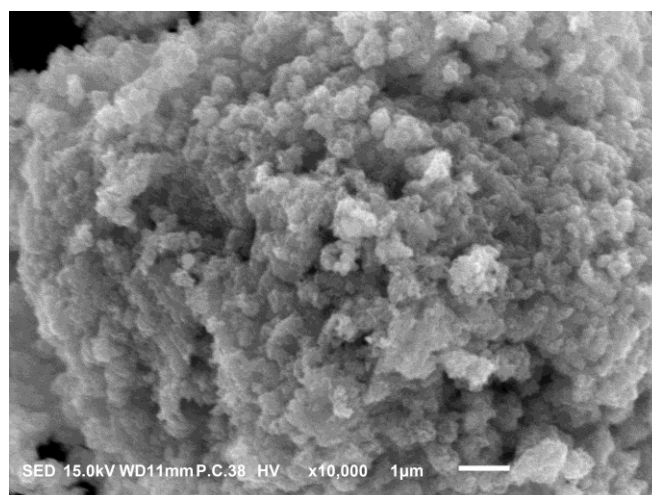


Fig 4. 6 Micrografía del MoS₂ con 10% de líquido iónico (SEM).

En la **figura 4.7** se muestran las micrografías de la muestra con 25% de LI a 10 KX, donde se aprecian partículas aglomeradas cuyos tamaños varían entre 0.2 y 5 μm de diámetro.

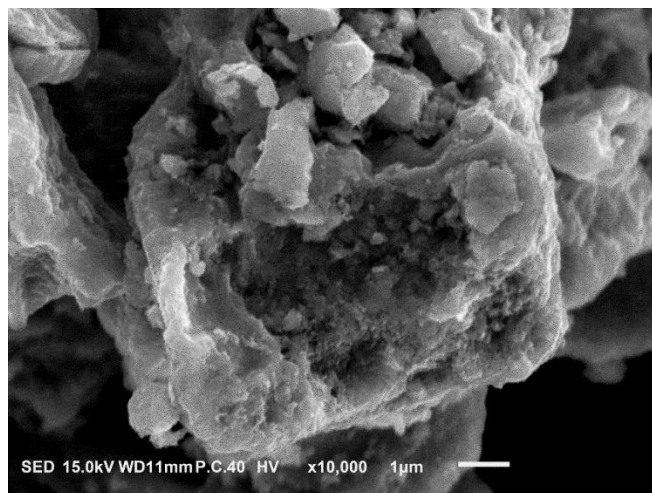


Fig 4. 7 Micrografías del MoS_2 con 25% de líquido iónico (SEM).

En la **figura 4.8** se muestran las micrografías de la muestra con 25% de LI a x10000, donde se aprecian partículas aglomeradas cuyos tamaños varían entre 0.1 y 2 μm de diámetro.

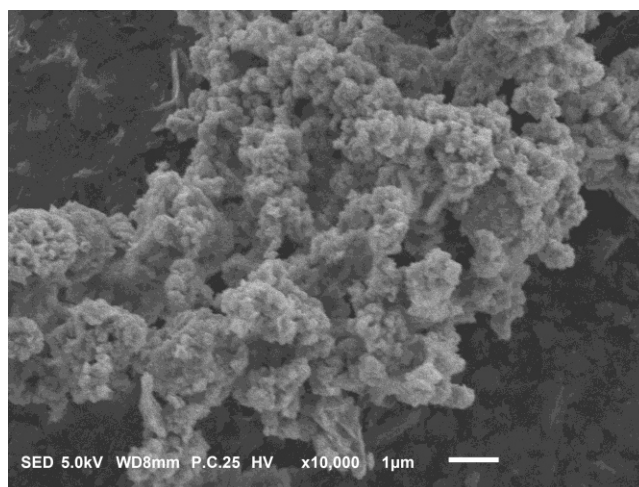


Fig 4. 8 Micrografías del MoS_2 amorfo con 0% de líquido iónico (SEM).

4.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la **figura 4.9** se muestra la micrografía en modo de campo claro del MoS₂ con 10% de LI, en esta se aprecian partículas semiesféricas aglomeradas de un par de micras formadas por láminas, esta morfología es debida a la formación de micelas formadas por el líquido iónico lo que limita el crecimiento de las láminas a una esfera, similares a las obtenidas por el método hidrotérmal [28]. Esta afirmación sería más clara en una micrografía de los electrones secundarios en SEM, pero la resolución con la que se obtuvieron no permite hacerlo.

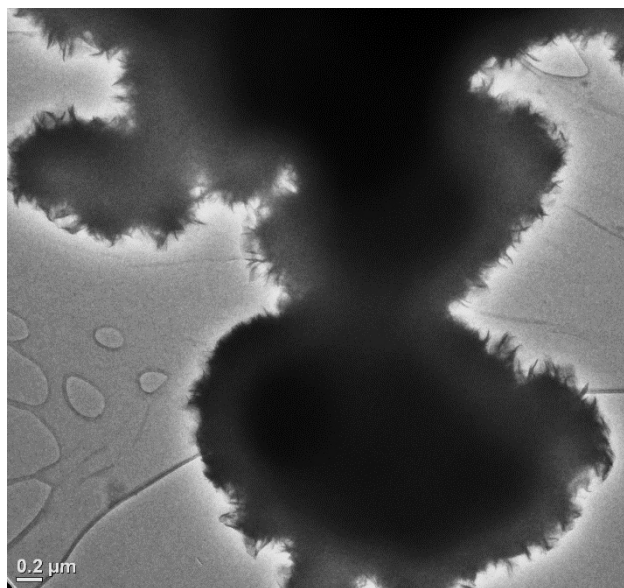


Fig 4. 9 Micrografía en modo campo claro (TEM) de la muestra de MoS₂ con 10% de LI.

En la **figura 4.10** se muestra la micrografía en modo de campo claro del MoS₂ con 25% de LI, en esta se aprecia una partícula aglomerada con un diámetro de aproximadamente 0.25 μm formada por láminas distribuidas aleatoriamente. El tamaño de partícula es menor que las partículas obtenidas con 10% de LI lo que demuestra un efecto del LI en la disminución del tamaño de partícula.

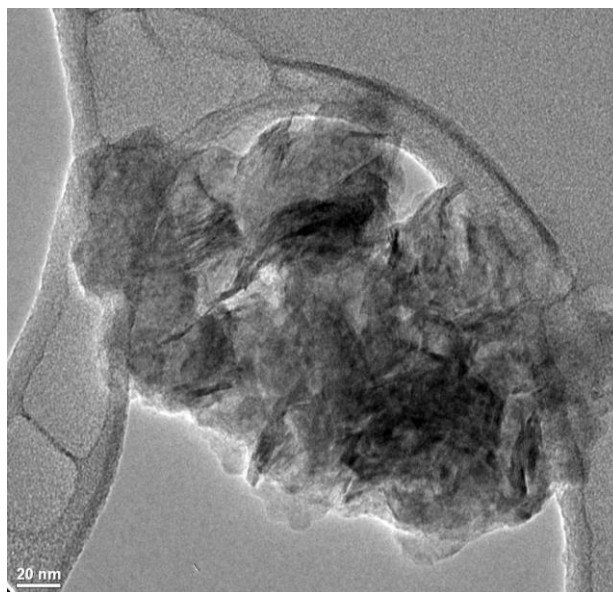


Fig 4. 10 Micrografía en modo campo claro (TEM) de la muestra de MoS₂ con 25% de LI.

En la **figura 4.11** y **4.12** se muestran los patrones de difracción de electrones (SAED) de las muestras con 10 y 25% de LI con un diagrama que relaciona la intensidad de la señal con el radio de los anillos en 1/nm. El atenuador de haz fue eliminado de la imagen para una mejor apreciación de los anillos.

En la **figura 4.11** se observa un patrón de difracción de electrones indexado con 6 familias de planos (002), (101), (103), (110), (116) y (123) que corresponden a

la ficha del MoS₂ hexagonal (JCPDS 00-037-1492). Esto es una corroboración a micro escala de lo obtenido en XRD.

El diagrama mostrado relaciona la intensidad de la señal con el radio del anillo de manera que se puedan comparar con las señales teóricas (se muestran en forma de líneas azules en la parte inferior del diagrama), obteniendo el inverso de los diferentes radios se puede saber la distancia interplanar de cada plano y compararlo con su teórico permitiendo descubrir si hay algún defecto en los planos. Este diagrama es análogo a un difractograma de rayos X, pero a micro escala.

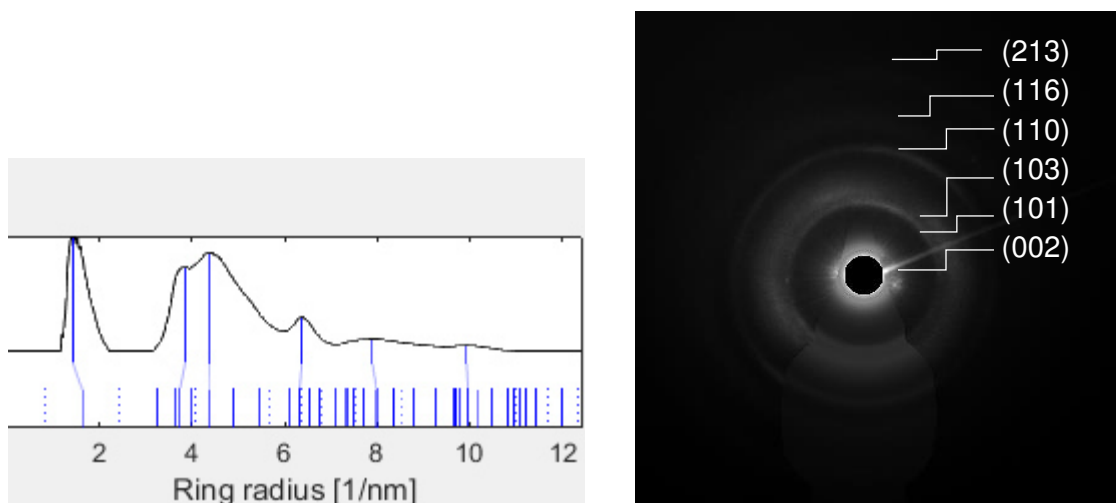


Fig 4. 11 Diagrama y patrón de difracción de electrones (SAED) de la muestra de MoS₂ con 10% de LI.

En la **figura 4.12** se observa un patrón de difracción de electrones indexado con 10 familias de planos (002), (100), (103), (105), (110), (201), (203), (206), (213) y (300) que corresponden a la ficha del MoS₂ hexagonal (JCPDS 00-037-1492).

En el difractograma de la muestra con 25% de LI mostrado en la **figura 4.3** se mencionó que la disminución de la intensidad del plano (002) es atribuida a una disminución del espesor de las láminas y esto atribuido al efecto dispersivo del LI. Sin embargo, en las micrografías de SEM se observa que las partículas aumentan su tamaño con el aumento del LI, el diagrama de la **figura 4.12** muestra la misma disminución de señal obtenida en XRD.

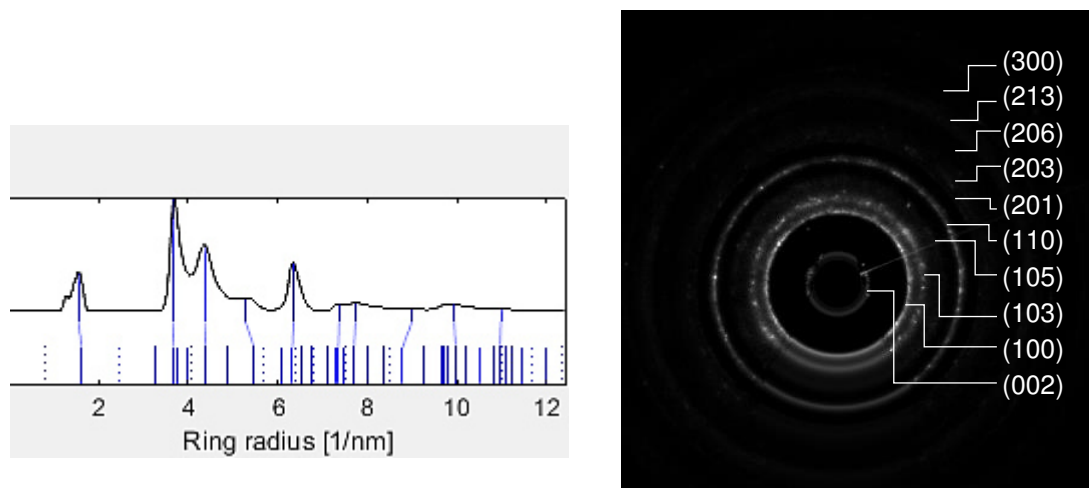


Fig 4. 12 Diagrama y patrón de difracción de electrones (SAED) de la muestra de MoS₂ con 25% de LI.

En la **figura 4.13** se muestra una micrografía de alta resolución en campo claro de la muestra de MoS₂ con 25% de LI. En la micrografía se observa una serie de zonas cristalinas intercaladas debido al solapamiento de las láminas. Se determinó que la distancia interplanar experimental del plano (002) es de 0.64 nm que se asemeja a la teórica de 0.615 nm. También se puede observar que,

aunque hay aglomeración las láminas se encuentran separadas en grupos que rondan en 10 láminas y esta puede ser la razón de la disminución del plano (002) en la **figura 4.3**. A la muestra con 10% no fue posible tomar una micrografía de alta resolución debido a que estaba muy gruesa.

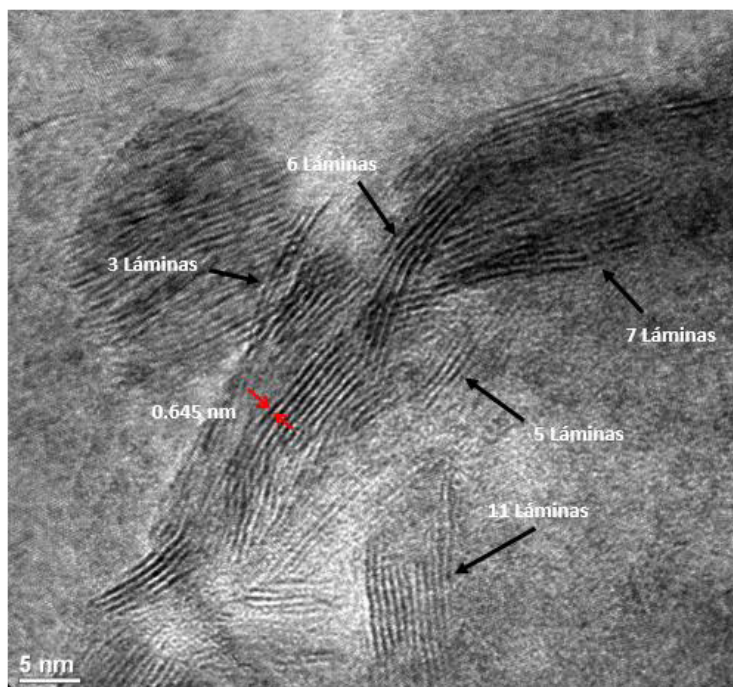


Fig 4. 13 Micrografía de alta resolución en modo campo claro (TEM) de la muestra de MoS₂ con 25% de LI.

En la **figura 4.14** se muestra el espectro del microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDXS) de la muestra de MoS₂ con 10% de LI y en la **figura 4.15** el espectro de la muestra con 25% de LI. En los 2 espectros además de molibdeno y azufre se encuentran cobre y carbono que corresponden a la rejilla, cabe destacar que en el espectro de la muestra con 25% de LI se observan picos

de mayor intensidad de cobre y carbono esto es debido a que la muestra es mucho más delgada que la muestra con 10% de LI.

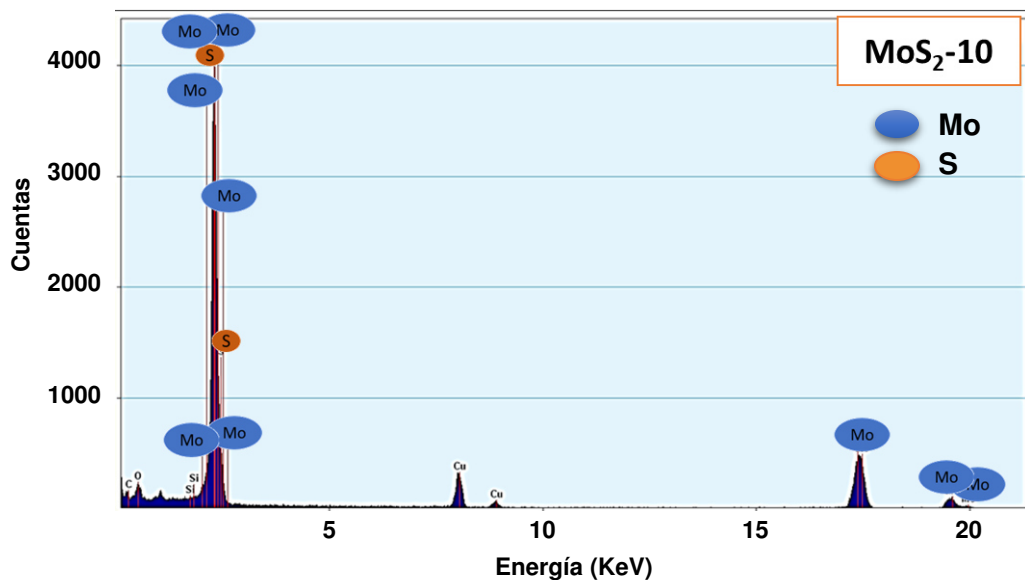


Fig 4. 14 Espectro de EDXS de la muestra de MoS₂ con 10% de LI.

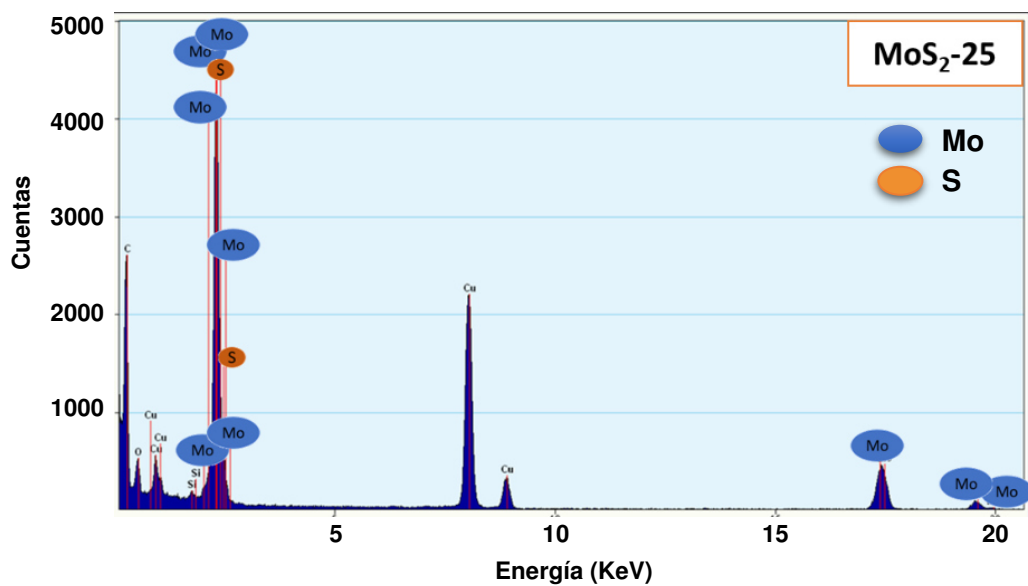


Fig 4. 15 Espectro de EDXS de la muestra de MoS₂ con 25% de LI.

4.2.5 Espectroscopia Raman

En la **figura 4.16** se presentan los espectros Raman de las muestras de MoS₂ (0-25%LI), específicamente la excitación sin resonancia (532 nm) de los modos vibracionales (E_{2g}^1 y A_{1g}) [58]. En la muestra con 25% LI se observa la señal del modo E_{2g}^1 en 380 cm⁻¹ y el modo A_{1g} en 407 cm⁻¹, estas señales difieren con la de las otras muestras (0,5 y 10%) en las que se observa el modo E_{2g}^1 378 cm⁻¹ y el modo A_{1g} en 404 cm⁻¹ [56, 59]. Tomando en cuenta que los desplazamientos de los modos del material en grueso aparecen en 384 y 408 cm⁻¹ (E_{2g}^1 y A_{1g} , respectivamente) y los desplazamientos de los modos del material en monocapa aparecen en 386 y 404 cm⁻¹ (E_{2g}^1 y A_{1g} , respectivamente) no se puede realizar una correlación del número de capas con el %LI. Sin embargo, es posible explicar el cambio en el desplazamiento de los modos al relacionarlo con su intensidad, este cambio se debe a un cambio en la morfología de las muestras, en la que las muestras con 0 y 10% están conformadas por estructuras laminares y las muestras con 5 y 25% no presentan una morfología definida.

En la **figura 4.17** se observan los desplazamientos de los modos versus el %LI, en esta gráfica se esperaba que al aumentar el %LI el desplazamiento para el modo E_{2g}^1 fuera mayor y para el modo A_{1g} menor. El comportamiento presentado se debe a que el material obtenido no es lo suficientemente delgado (menor a 10 capas) para que se pueda dar el desplazamiento.

Con el fin de simplificar los gráficos anteriores en la **figura 4.18** se muestra la diferencia de los desplazamientos de los modos versus el %LI. Recordando que

la diferencia de las señales de los modos vibracionales se debe a la disminución en el espesor de las capas que conforman el material (teniendo como diferencia de los dos modos un mínimo de 14.7 cm^{-1} para la monocapa y un máximo $\sim 25\text{ cm}^{-1}$ para el material en grano).

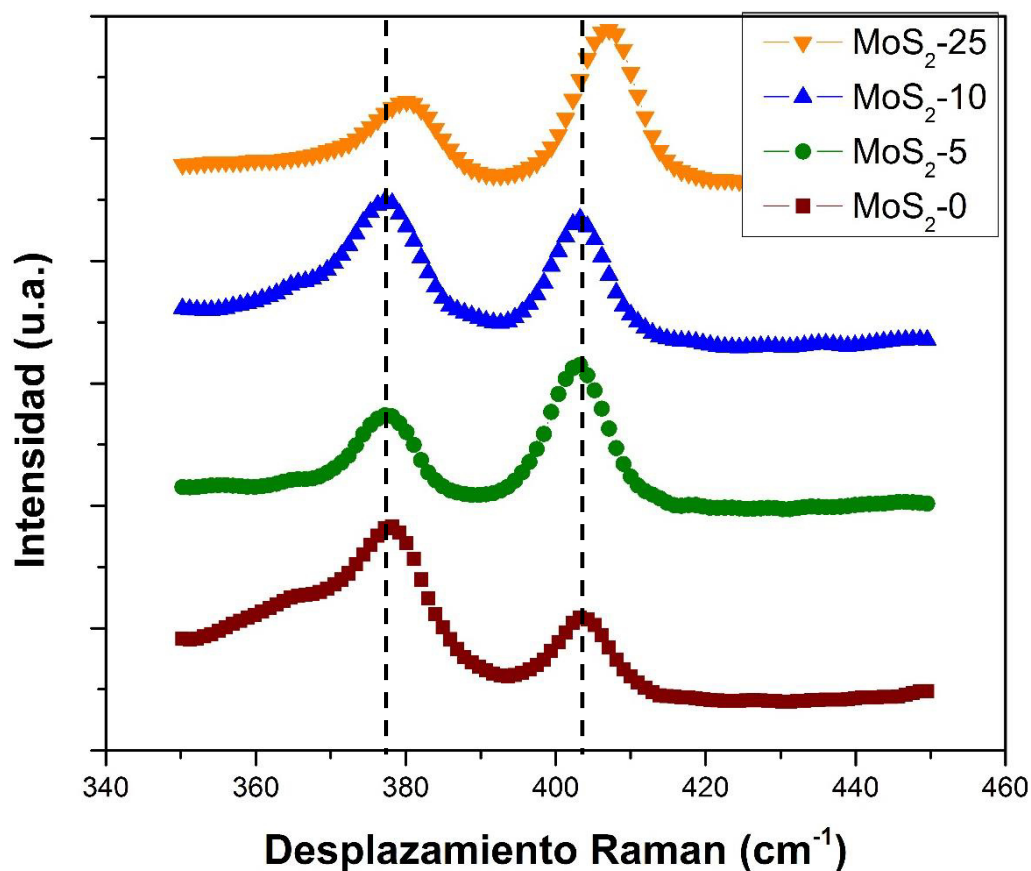


Fig 4. 16 Espectro Raman del MoS₂ con 0, 5, 10 y 25% de líquido iónico.

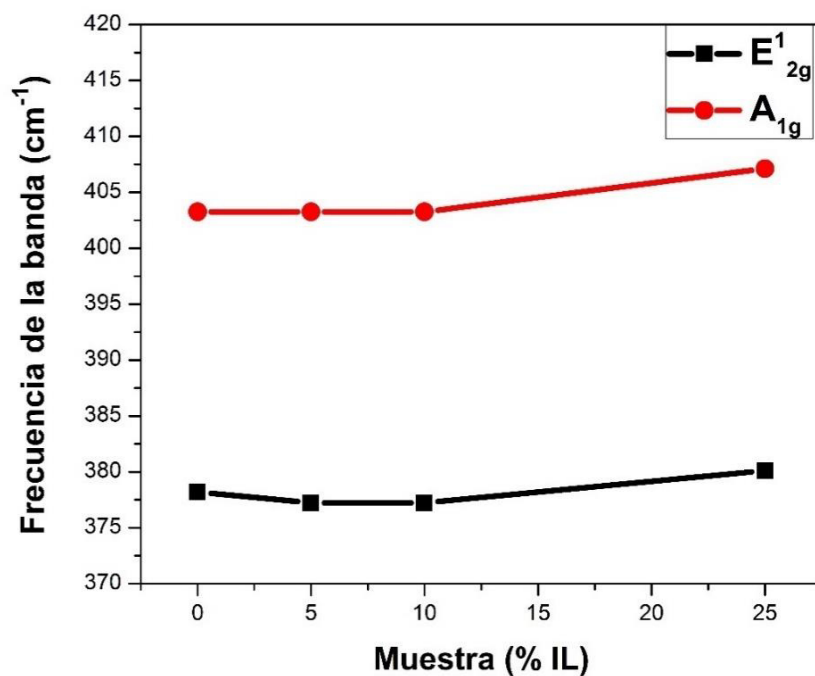


Fig 4. 17 Desplazamientos Raman de los modos E'_{2g} y A_{1g} vs %LI.

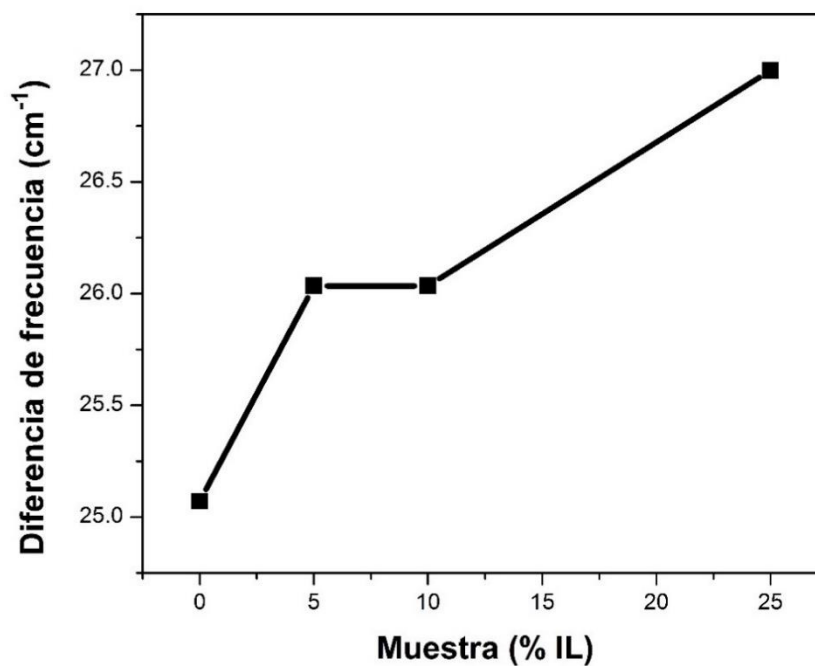


Fig 4. 18 Diferencia de la frecuencia de los dos modos (E'_{2g} y A_{1g}) vs %LI.

4.2.6 Espectroscopia de reflectancia difusa

La **figura 4.19** muestra las curvas Tauc del MoS₂ con 0, 5, 10 y 25%LI, que se usaron para calcular la energía de banda prohibida. En el cálculo se usó un valor de n igual a 0.5 debido a que el MoS₂ presenta transiciones indirectas [5].

Se obtuvo un valor de energía de banda prohibida de aproximadamente 1.90 eV para las 4 muestras, este valor se encuentra dentro del valor reportado para el MoS₂ en monocapa, sin embargo, las otras caracterizaciones no concuerdan con el espesor del material obtenido.

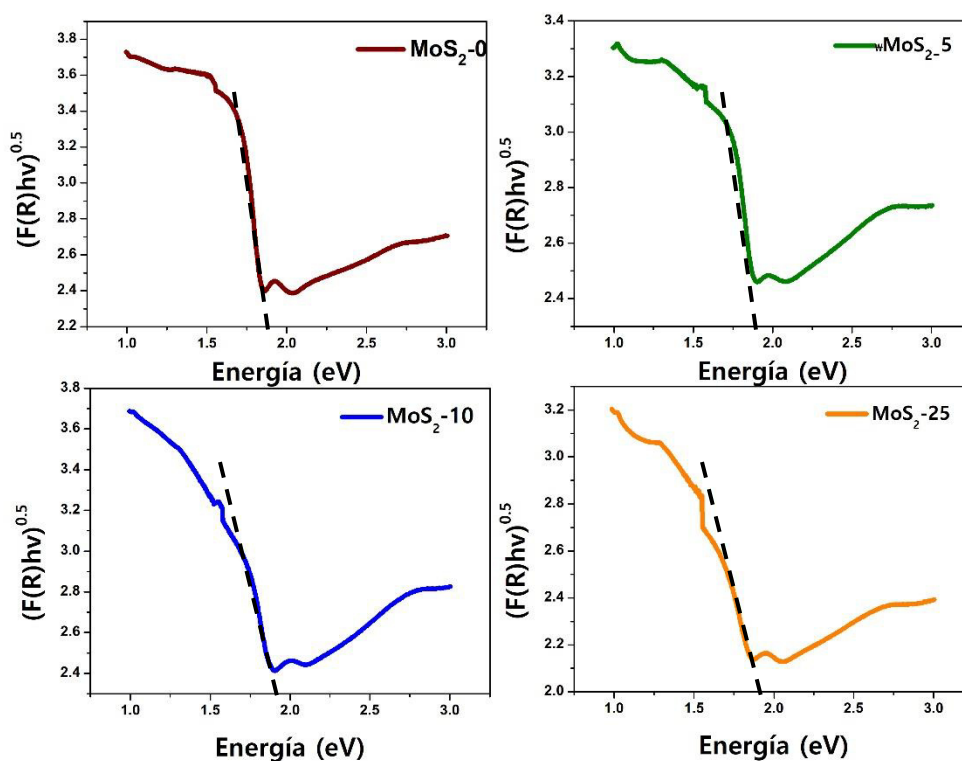


Fig 4. 19 Curvas Tauc del MoS₂ con 0, 5 y 10% de líquido iónico.

4.2.7 Adsorción de nitrógeno (BET y BJH)

Se procedió a analizar las muestras por adsorción de nitrógeno con el fin de obtener el área superficial y el tamaño de poro de los materiales porque son dos características que influyen en la adsorción de nitrógeno.

Las **figuras 4.20-22** muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras de MoS₂ amorfo y cristalino con 0 y 10% de líquido iónico. Las tres isothermas corresponden al tipo II, según la clasificación de la IUPAC [65], en esta se observa que a presiones bajas la isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa, luego aumenta linealmente y al final se vuelve convexa, este comportamiento puede ser interpretado como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor va aumentando de manera progresiva con el aumento de la presión. Como la parte cóncava de las isothermas (bajas presiones) no son tan pronunciadas, se asume que la formación de la monocapa no ha sido completada. También, presentan una histéresis tipo H₃ que es característica de aglomerados de poros de placa paralelas.

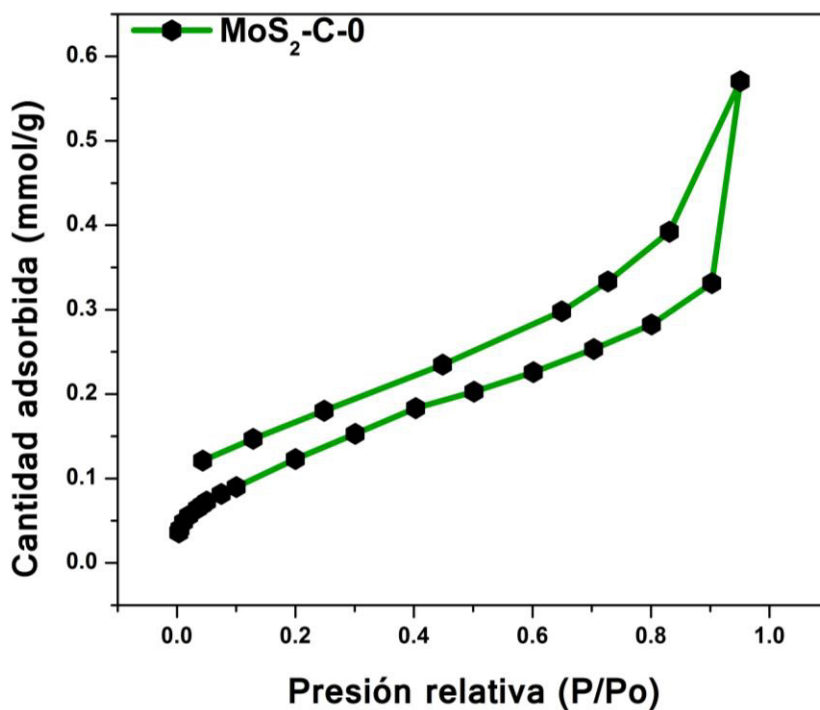


Fig 4. 20 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del MoS_2 con 0% de líquido iónico y sin tratamiento térmico.

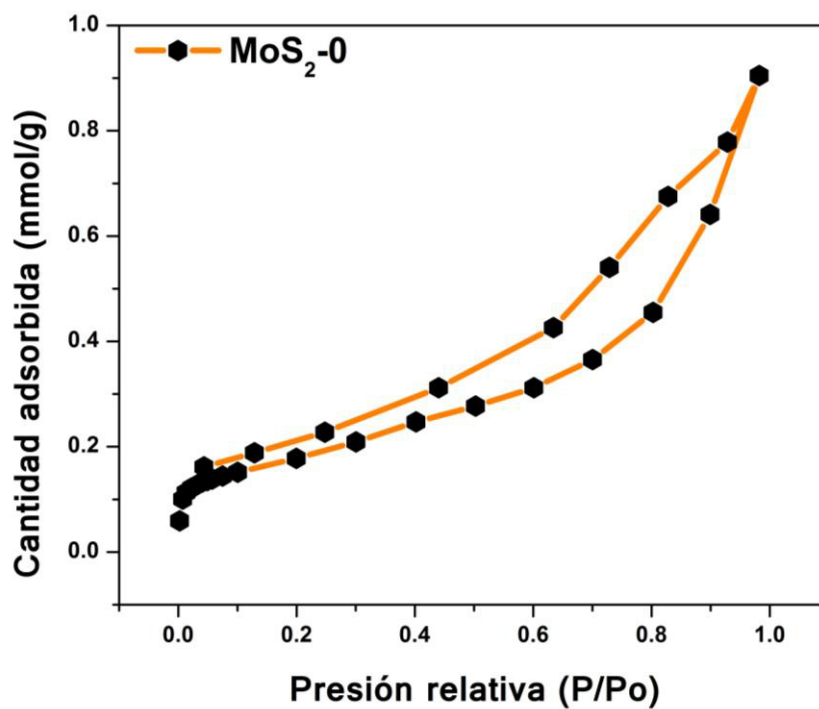


Fig 4. 21 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del MoS_2 con 0% de líquido iónico y tratamiento térmico.

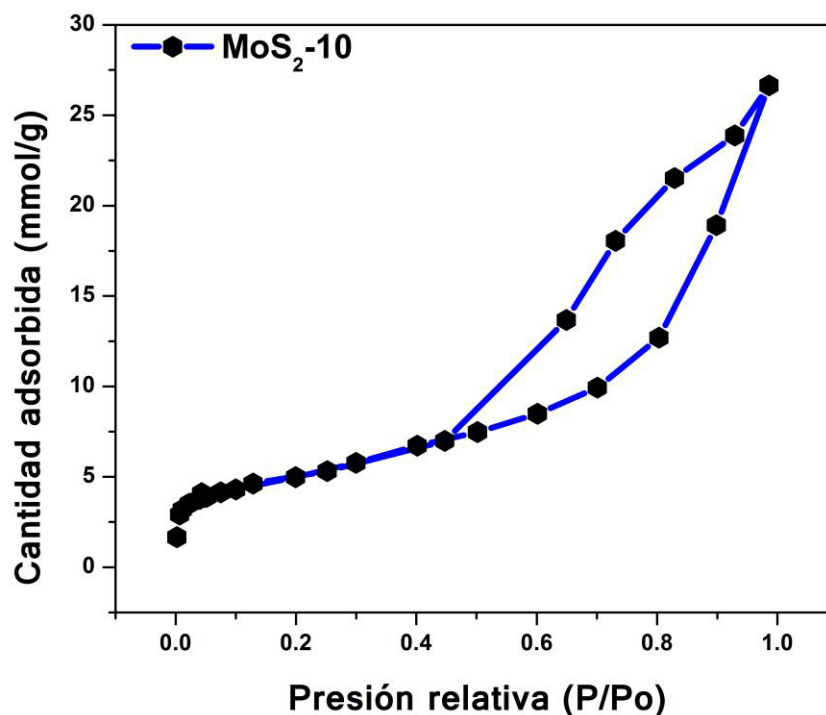


Fig 4. 22 *Isoterma de adsorción-desorción de N_2 del MoS_2 con 10% de líquido iónico y tratamiento térmico.*

En la **figura 4.23** se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras de MoS_2 cristalino con 25% de líquido iónico. La isoterma corresponde al tipo I, según la clasificación de la IUPAC [65], en esta se observa que a presiones bajas la isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa, luego llega a un punto donde la pendiente tiende a cero y se mantiene constante al aumentar la presión, esto es debido a que se completó el llenado de la monocapa. En el último punto de la isoterma de adsorción se observa que la curva se vuelva convexa, este comportamiento es debido a la condensación capilar porque el punto está muy cerca de la presión de saturación.

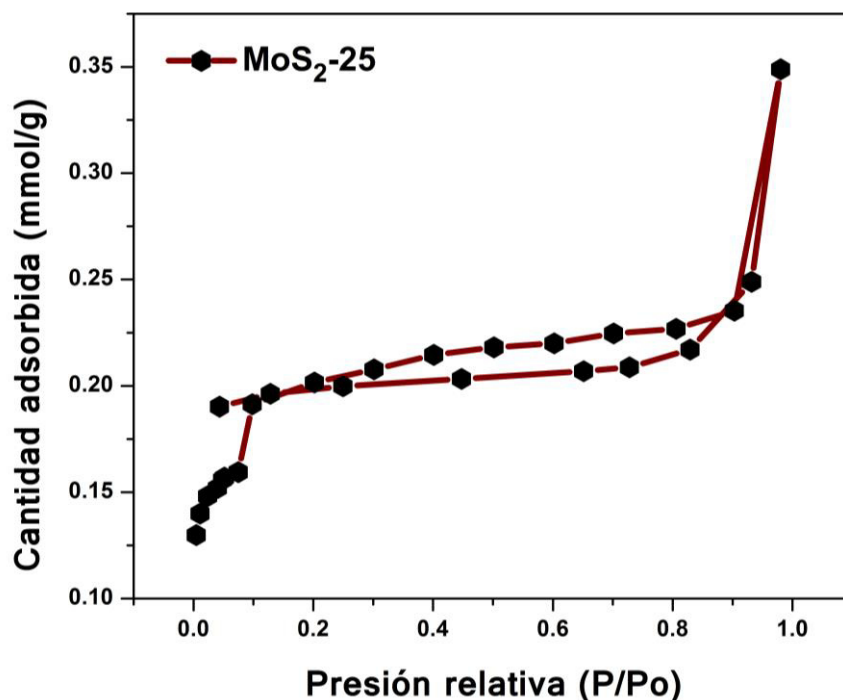


Fig 4. 23 *Isoterma de adsorción-desorción de N_2 del MoS_2 con 25% de líquido iónico y tratamiento térmico.*

Las **figuras 4.24-27** muestran la distribución del tamaño promedio de poro para las muestras de MoS_2 amorfo (0%LI) y cristalino con 0,10 y 25% de líquido iónico. El tamaño de poro promedio de las 4 muestras se encuentra en el rango de los mesoporos (20-500 Å), este tamaño de poro se debe al empaquetamiento entre láminas vecinas. Sin embargo, la muestra con 25 %LI presenta un 65.9% de área de microporo. Los microporos son los poros que presentan el tamaño adecuado para el almacenamiento de moléculas de hidrógeno, por lo que el tamaño de poro promedio obtenido (mesoporo) afecta (disminuye) la adsorción.

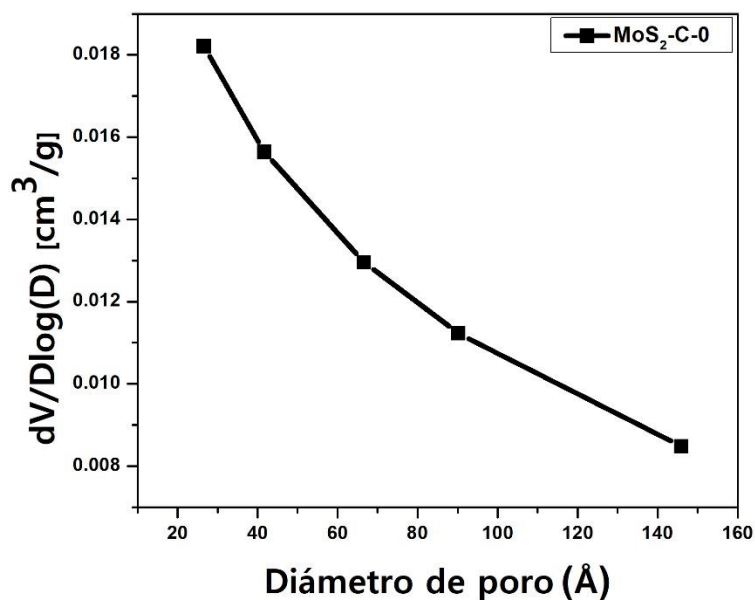


Fig 4. 24 Distribución de tamaños de poro del MoS₂ con 0% de líquido iónico y sin tratamiento térmico.

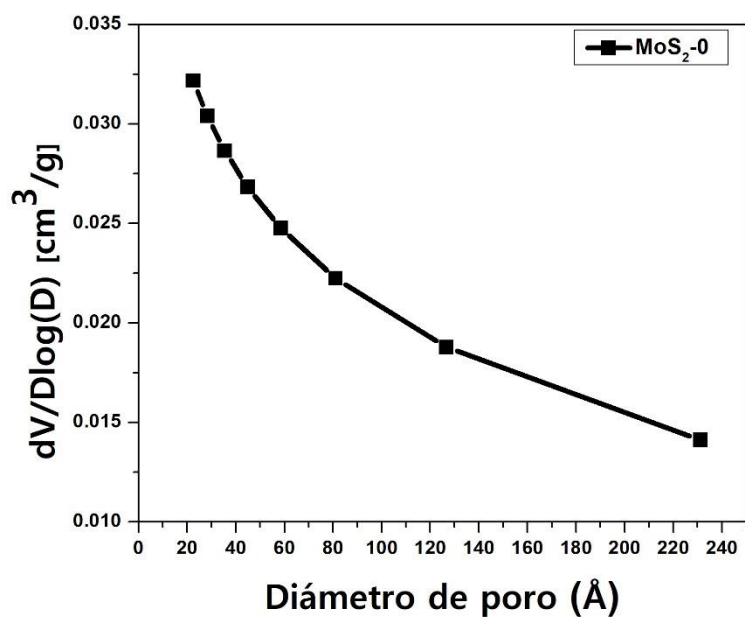


Fig 4. 25 Distribución de tamaños de poro del MoS₂ con 0% de líquido iónico y con tratamiento térmico.

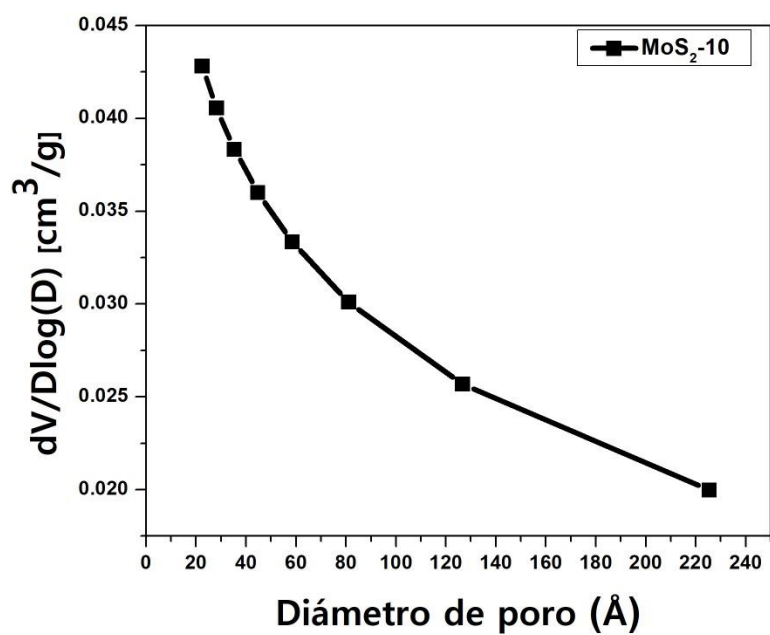


Fig 4. 26 Distribución de tamaños de poro del MoS_2 con 10% de líquido iónico y con tratamiento térmico.

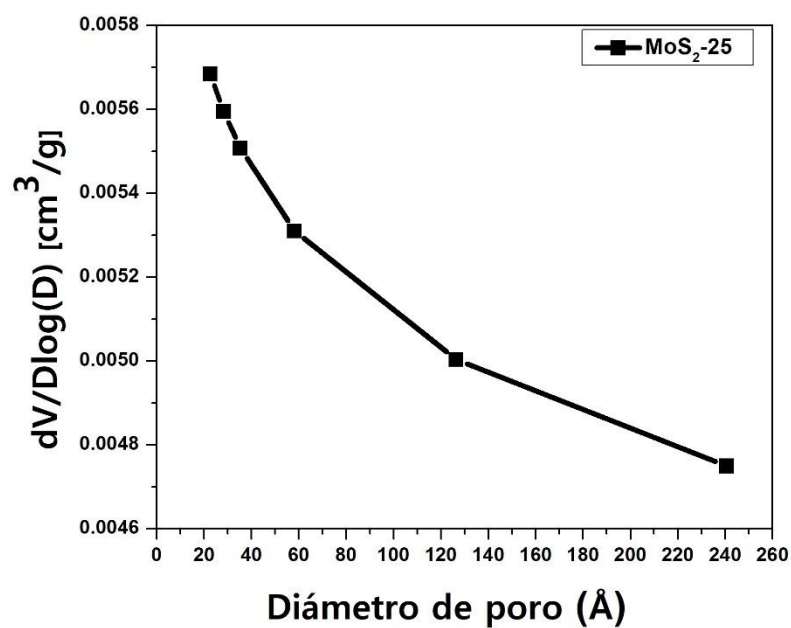


Fig 4. 27 Distribución de tamaños de poro del MoS_2 con 25% de líquido iónico y con tratamiento térmico.

En la **tabla 4** se resume las propiedades texturales de las muestras analizadas, en las que destaca que la muestra cristalina del **MoS₂-10** presenta una mayor área superficial. Sin embargo, todas las muestras presentan un área superficial muy baja para tener una buena adsorción física es conveniente tener un área mayor a 100 m²/g. El volumen de poro se encuentra dentro del error de la medición.

En cuanto a la muestra **MoS₂-C-0** se observa un volumen de microporo negativo, los volúmenes de poro negativo no tienen sentido físico y la obtención de este valor negativo se debe a que no hay microporos.

Tabla 4. *Propiedades texturales de las muestras de MoS₂ con y sin tratamiento térmico; con y sin líquido iónico.*

	Área superficial (m ² /g)	Error BET(m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
MoS₂-0	14.4867	0.0882	1.1671	0.031375	0.000358	86.6
MoS₂-C-0	11.1716	0.2725	*	0.079735	*	285.5
MoS₂-10	17.7884	0.0304	2.3815	0.041224	0.000982	92.7
MoS₂-25	14.5023	0.2539	9.5602	0.012095	0.004823	33.4

4.3 Almacenamiento de hidrógeno

Las **figuras 4.28-31** muestran las isothermas de adsorción-desorción de hidrógeno para las muestras de MoS₂ amorfo y cristalino con 0, 10 y 25% de líquido iónico. Las isothermas de las muestras **MoS₂-C-0** y **MoS₂-0** corresponden a una isoterma de tipo I, según la clasificación de la IUPAC [65], en esta se observa que a presiones bajas la isoterma es cóncava respecto al eje de la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa, después se mantiene constante con una ligera pendiente negativa (2000-7600 mmHg) que indica que el material fue llenado completamente.

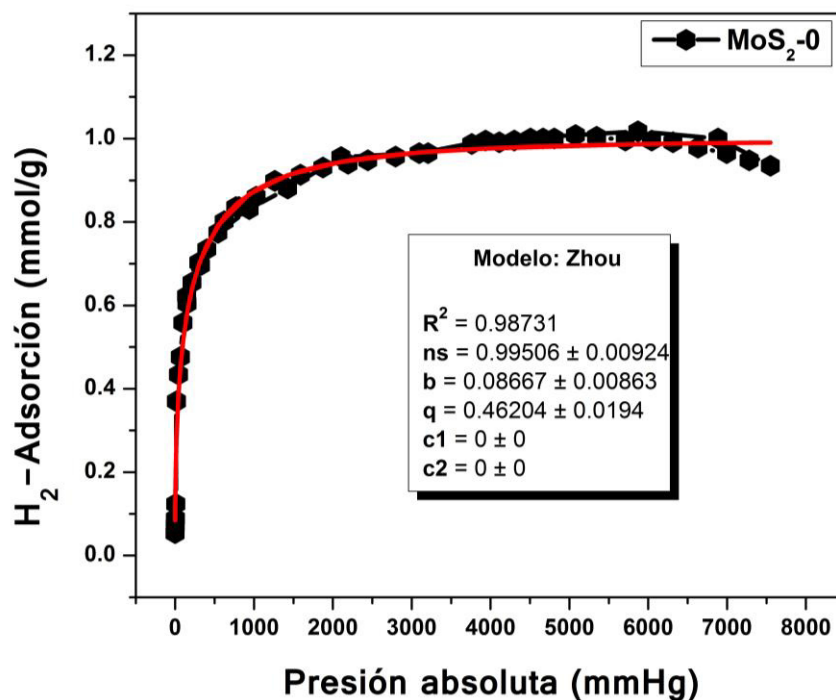


Fig 4. 28 Isotherma de adsorción-desorción de H₂ del MoS₂ con 0% de líquido iónico y sin tratamiento térmico.

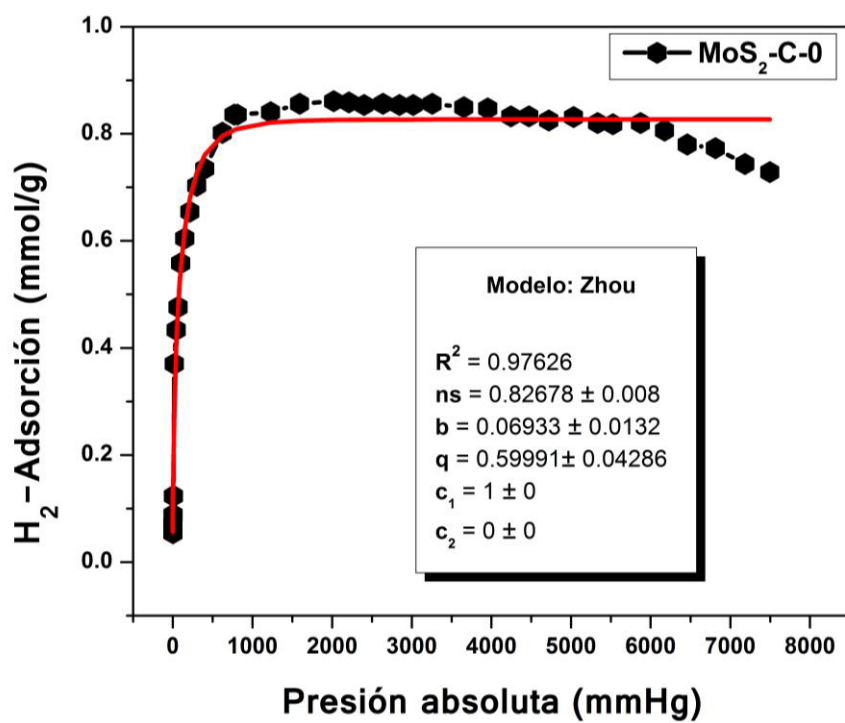


Fig 4. 29 Isotherma de adsorción-desorción de H₂ del MoS₂ con 0% de líquido iónico y tratamiento térmico.

. La isoterma de la muestra **MoS₂-10** corresponde a una isoterma de tipo VI, según la clasificación de la IUPAC [65], en esta se observa que a presiones bajas la isoterma es cóncava respecto al eje de la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa, después se observa que la isoterma se vuelve a hacer cóncava y vuelve a alcanzar un valor límite que corresponde a la formación de otra capa de adsorbato. Este tipo de isothermas también es conocida como isoterma escalonada y se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas.

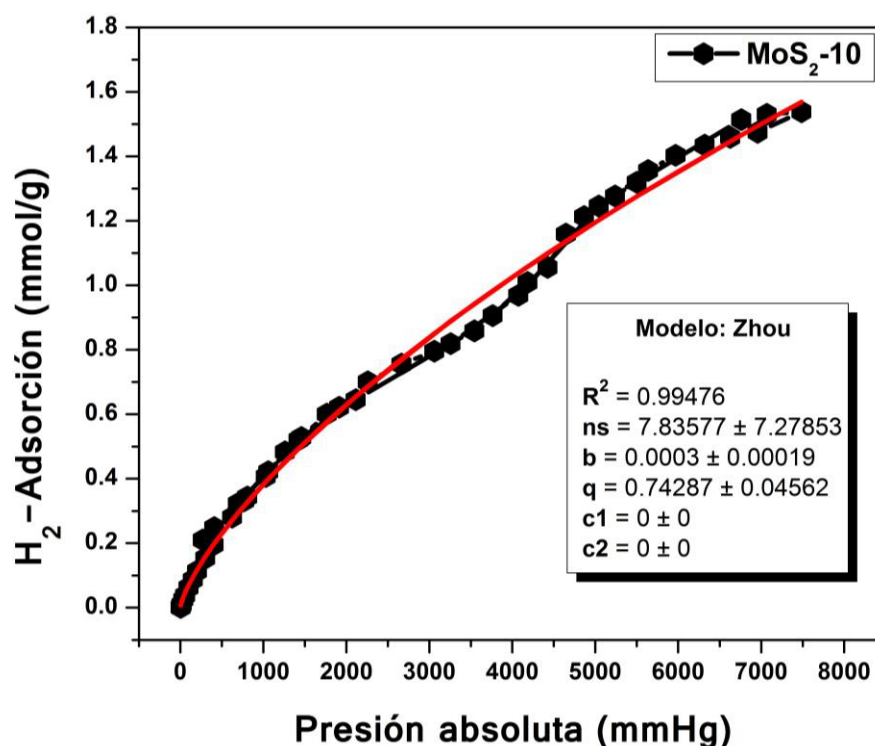


Fig 4. 30 *Isoterma de adsorción-desorción de H_2 del con 10% de líquido iónico y tratamiento térmico.*

La isoterma de la muestra **MoS₂-25** corresponde a una isoterma de tipo II, según la clasificación de la IUPAC [65], en esta se observa que a presiones bajas la isoterma es cóncava respecto al eje de la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa, después se observa que la isoterma se vuelve a hacer cóncava, pero a diferencia del tipo IV no alcanza un valor límite, sino que se vuelve asintótica.

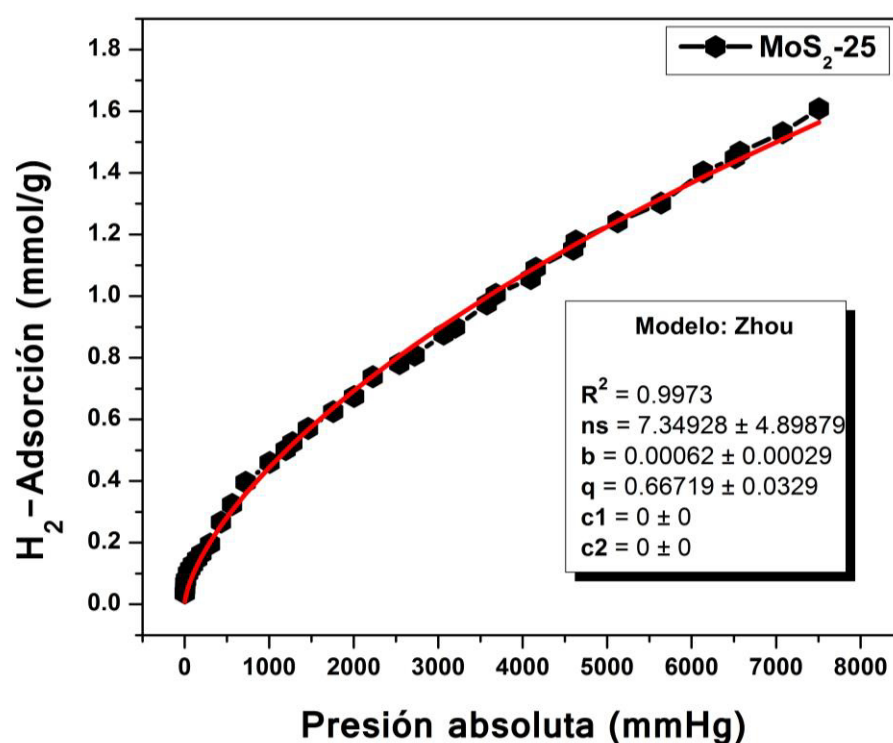


Fig 4. 31 Isotherma de adsorción-desorción de H₂ del MoS₂ con 25% de líquido iónico y tratamiento térmico.

Las isothermas fueron ajustadas al modelo Zhou y Zhou [63], la **tabla 5** resume los datos obtenidos del ajuste, en la que se muestra que la capacidad límite de adsorción (n) a 7500 mmHg varía de 0.99 a 1.59 mmol/g, obteniendo la capacidad más alta la muestra con 10% de LI, este resultado se correlaciona con que esa

muestra posee mayor área específica con volumen de microporos. También se muestra el cálculo de la capacidad límite de adsorción a 30 atm (22500 mmHg) que sigue la misma tendencia observada a 7500 mmHg, este cálculo es una buena aproximación de la cantidad de H_2 que la muestra adsorbería a esa presión, y está marcado por el departamento de energía de Estados Unidos como la presión para realizar una comparación con los materiales comerciales [51].

Tabla 5. Parámetros de Zhou para la adsorción de H_2 a 75 K del MoS_2 .

	N_t	b	q	r^2	n (7500 mmHg)	n (22500 mmHg)
MoS₂-0	0.9950	0.0867	0.4620	0.987	0.990	0.995
MoS₂-C-0	0.8268	0.0693	0.5999	0.976	0.827	0.827
MoS₂-10	7.8358	0.0003	0.7429	0.995	1.592	3.146
MoS₂-25	7.3493	0.0006	0.6672	0.997	1.517	2.805

En la **figura 4.32** se muestra una comparación de la adsorción de las 4 muestras de MoS_2 analizadas y en donde queda claro que las muestras MoS_2 -C-0 y MoS_2 -0 siguen una tendencia logarítmica mientras que las muestras MoS_2 -25 y MoS_2 -10 presentan una tendencia lineal (esta tendencia se puede observar mejor en las figuras 4.24 y 4.25).

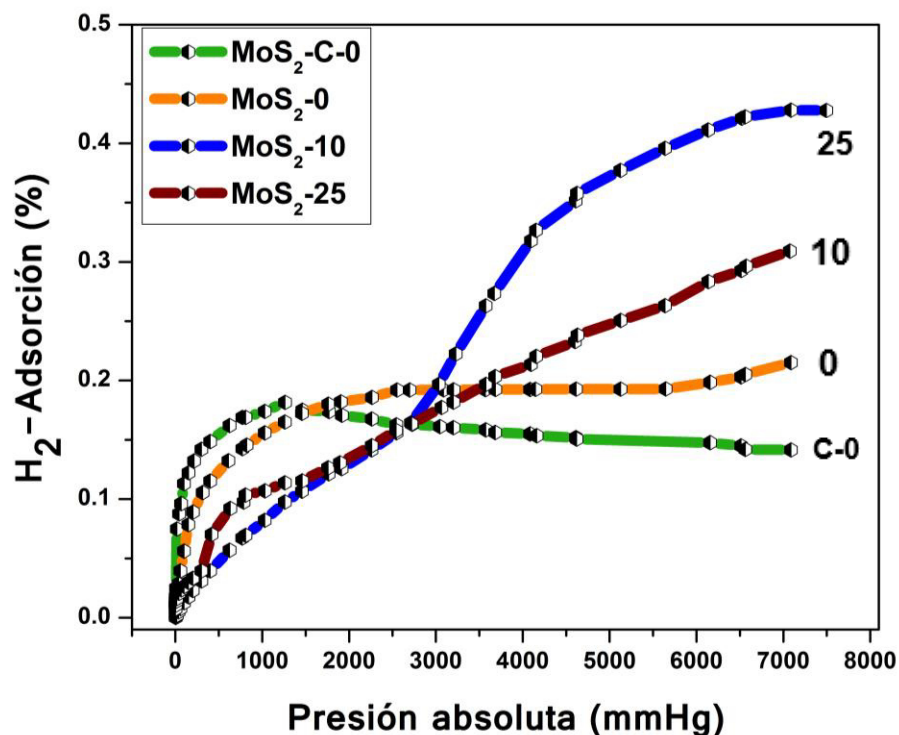


Fig 4. 32 Isotherma de adsorción de H_2 del MoS_2 con 0-25% de líquido iónico.

4.4 Almacenamiento de hidrógeno por el método electroquímico.

Para la determinación de la capacidad específica de adsorción de hidrógeno se realizaron pruebas de voltametría cíclica con el fin de seleccionar el rango de potencial donde ocurre la adsorción/desorción de hidrógeno en el sistema.

Las **figuras 4.33-35** muestran los voltamperogramas para las muestras de MoS_2 cristalino con 0, 10 y 25% de líquido iónico por el método de prensado. Para las muestras con 0 y 10% se puede observar que no está ocurriendo ninguna reacción a excepción de la reducción del agua (-1.1 y -1.0 V, respectivamente).

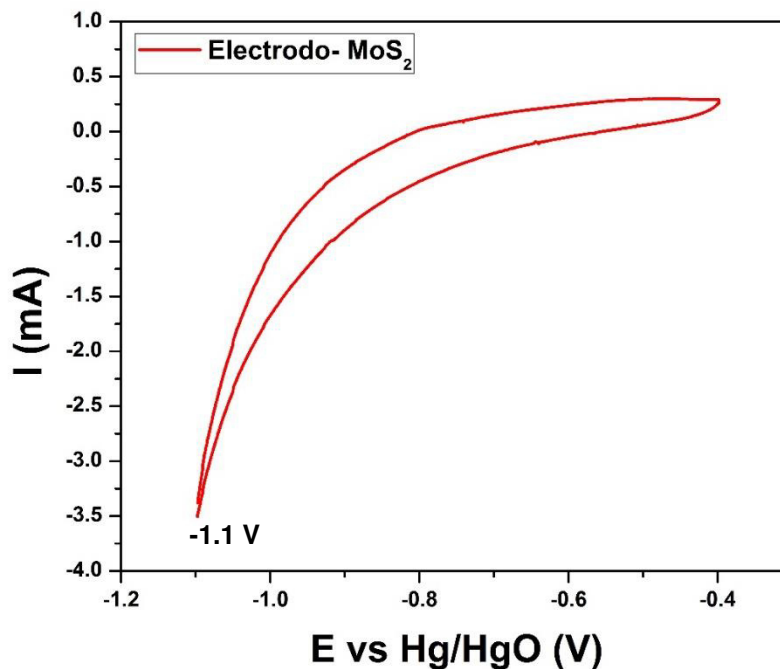


Fig 4. 33 Voltamperograma del MoS₂ cristalino con 0% de líquido iónico con el método de prensado a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).

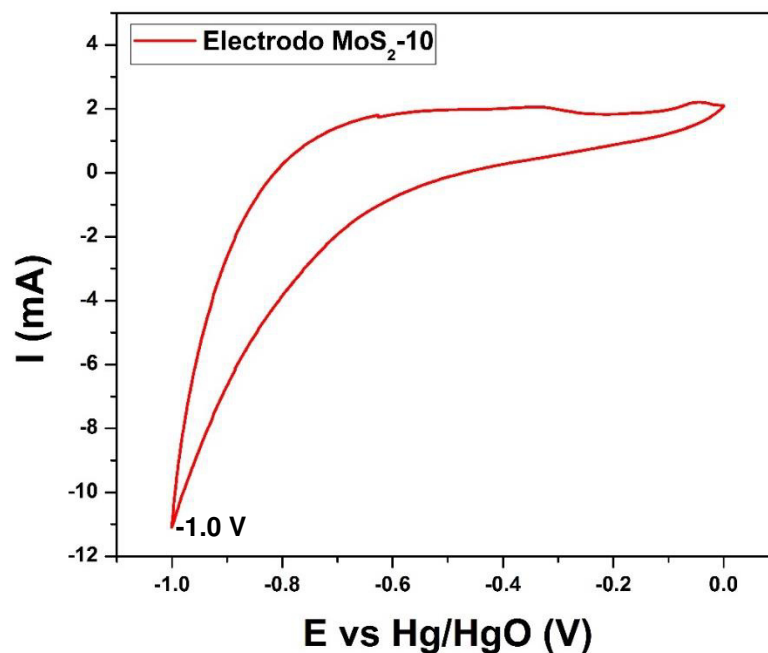


Fig 4. 34 Voltamperograma del MoS₂ cristalino con 10% de líquido iónico con el método de prensado a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).

En la muestra con 25% además de la reducción del agua se pudo observar un pico anódico a $\approx -0.2\text{V}$ debido a la oxidación del molibdeno, esto fue corroborado por XRD (**Anexo 2**), este proceso no es reversible debido a la ausencia de un pico catódico en el voltamperograma.

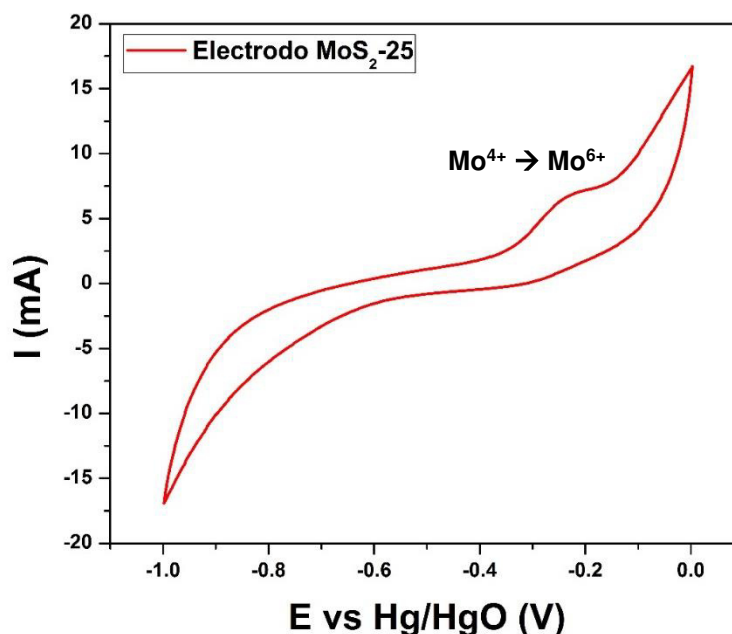


Fig 4. 35 Voltamperograma del MoS_2 cristalino con 25% de líquido iónico con el método de prensado a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).

Como no se observaron los picos correspondientes a la adsorción/desorción se realizó la prueba de una variante en el método de prensado utilizando un solo sustrato de esponja de níquel, con el fin de aumentar el área superficial que está en contacto con el electrolito, **figura 4.36**.

En el voltamperograma se registraron los picos de oxidación y reducción del agua a 0.5 y -1.1 V , respectivamente. También se observó un pico catódico a 0.35 V

que corresponde a la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, esto se debe a que sobre la esponja de níquel se forma el par $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ en medio alcalino. El pico catódico de la formación del NiOOH se observa ligeramente a un potencial superior al pico anódico, pero queda traslapado con el pico de la oxidación del agua. A un potencial de 0.12V se observa un pico anódico debido a la oxidación del Níquel, esto fue corroborado por XRD (**Anexo 3**), este proceso no es reversible debido a la ausencia de un pico catódico en el voltamperograma.

Por este método tampoco se observó la presencia de los picos correspondientes a la adsorción/desorción del hidrógeno.

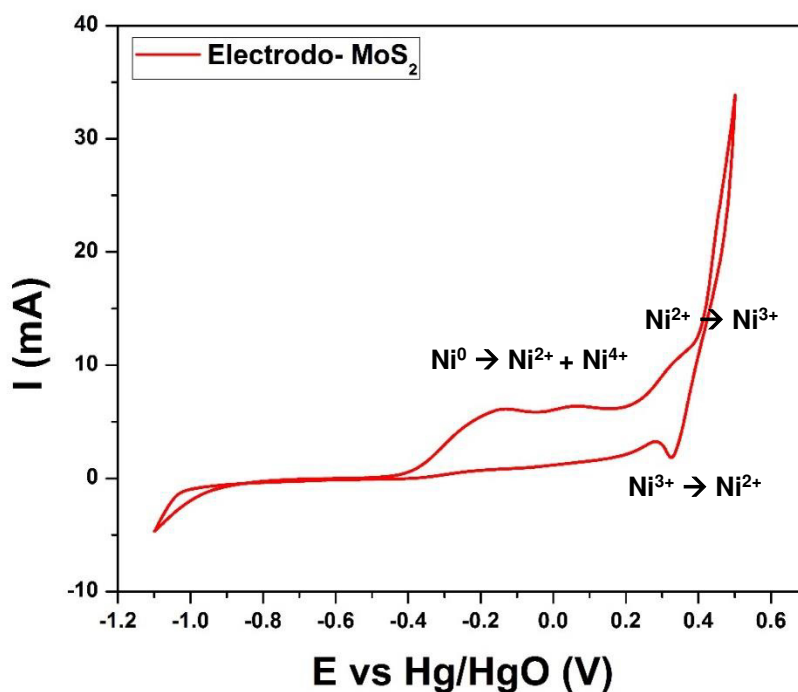


Fig 4. 36 Voltamperograma del MoS_2 cristalino con 0% de líquido iónico con el método de prensado con un solo sustrato a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).

También, se realizó una prueba cambiando la malla de níquel por una malla de acero debido a que se observó que el prensado estaba dañando la estructura de la malla de níquel y por lo tanto reduciendo el área superficial. En la **figura 4.31** se registró el voltamperograma de la muestra de MoS₂ cristalino con 0% de LI por el método de prensado usando como soporte (y material conductor) una malla de acero. En este voltamperograma se registraron los picos de oxidación y reducción del agua a 0.5 y -1.1V, respectivamente. A un potencial de 0.27V se observa un pico anódico que corresponde a la oxidación del Níquel metálico y a 0.37V se observa un pico catódico que es debido a la reducción del Ni³⁺ a Ni²⁺, esto fue corroborado por XRD (**Anexo 4**).

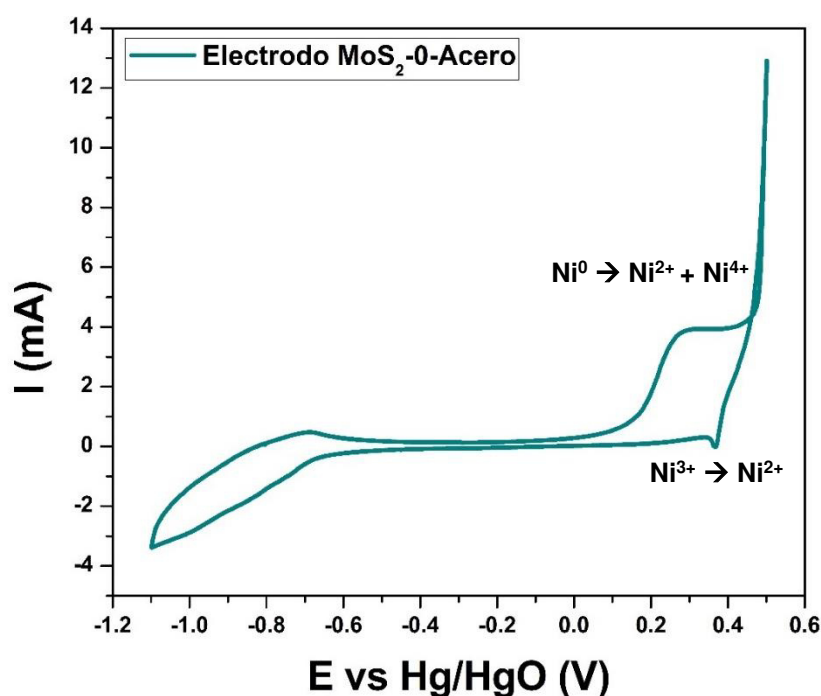


Fig 4. 37 Voltamperograma del MoS₂ cristalino con 0% de líquido iónico con el método de prensado usando una malla de acero a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).

Debido a que con el método de prensado no se observó la presencia de los picos correspondientes a la adsorción/desorción del hidrógeno se optó por probar otros métodos para depositar el material activo (MoS_2) con el fin de aumentar el área superficial del electrodo y por lo tanto aumentar la señal del analito.

En la **figura 4.38** se presenta el voltamperograma de la muestra de MoS_2 cristalino con 0% de LI por el método de secado (**Anexo 5**). En este voltamperograma se registraron los picos de oxidación y reducción del agua a 0.5 y -1.1V, respectivamente. También se observa un pico catódico a 0.35V que corresponde a la formación de Ni(OH)_2 . El pico catódico de la formación del NiOOH no se observa porque queda traslapado con el pico de la oxidación del agua. A un potencial de -0.2V se observa un pico anódico debido a la oxidación del Níquel, esto fue corroborado por XRD (**Anexo 6**), este proceso no es reversible debido a la ausencia de un pico catódico en el voltamperograma.

Por este método tampoco se observó la presencia de los picos correspondientes a la adsorción/desorción del hidrógeno que se deben de encontrar a un potencial de -0.95V (Adsorción) y 0.67V (Desorción) aproximadamente [8].

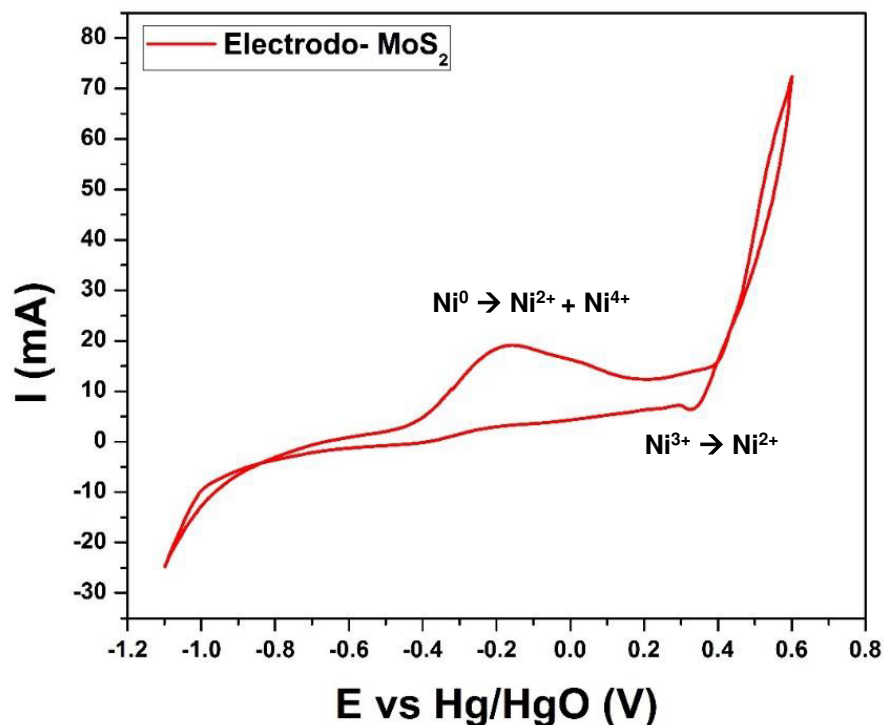


Fig 4. 38 Voltamperograma del MoS_2 cristalino con 0% de líquido iónico con el método de secado a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).

Por lo anterior, se realizó una prueba utilizando como material activo un carbón conductor, ver características en el anexo 7, con el fin de descartar algún error en el sistema de 3 electrodos utilizado.

En la **figura 4.39** se observa el voltamperograma de la muestra de carbón conductor por el método de prensado. En este voltamperograma se registraron los picos de oxidación y reducción del agua a 0.4 y -1.2V, respectivamente. También se observa un pico anódico a -0.63V que corresponde a adsorción de hidrógeno y un pico catódico a -1.06V que corresponde a la desorción de hidrógeno [8][9].

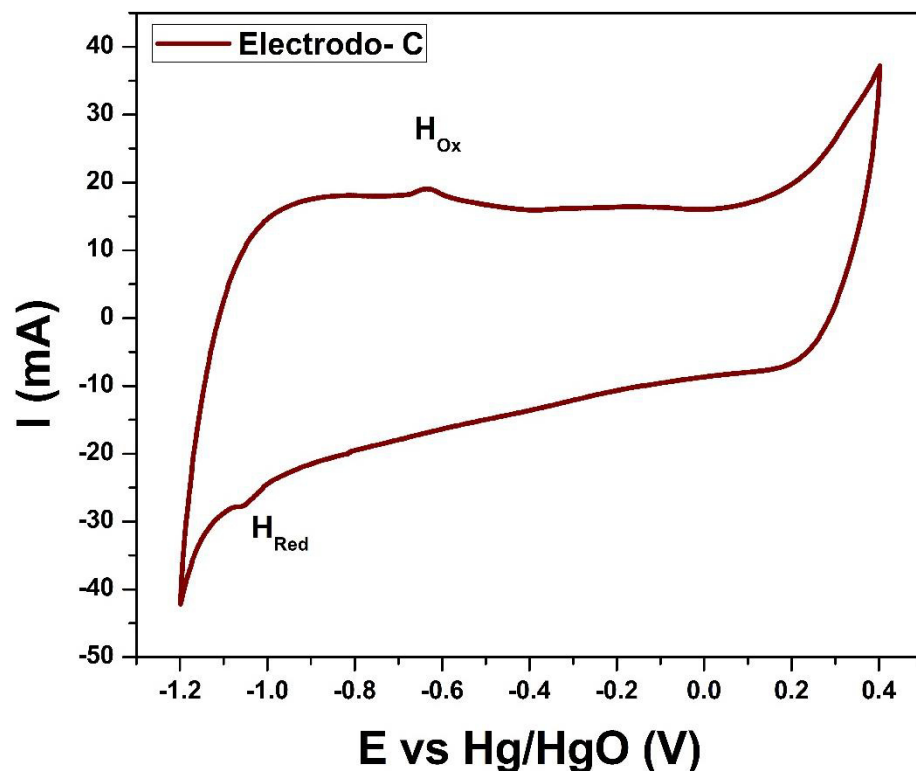


Fig 4. 39 Voltamperograma del carbón conductor con el método de prensado a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).

Para este mismo electrodo se realizó un barrido de potencial a una velocidad de 5 mV/s en un rango de -1.1 a -0.4, con el fin de que los picos se desarrollaran mejor. La **figura 4.40** muestra el voltamperograma obtenido, en este se observan los mismos eventos solo que los potenciales de los picos están desplazados en comparación a la medición a 20 mV/s. El pico de oxidación se observa a -0.68V y el de reducción a -0.99V.

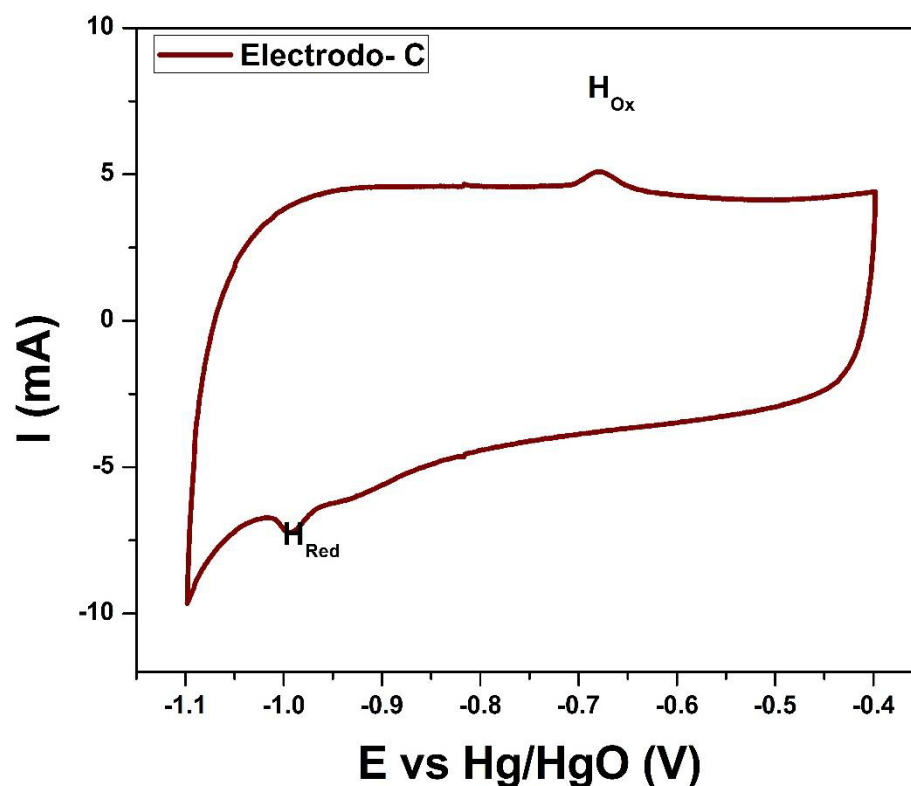


Fig 4. 40 Voltamperograma del Carbón conductor con el método de prensado a una velocidad de barrido de 5 mV/s (tercer ciclo).

Debido a que los resultados obtenidos al utilizar el carbón conductor como material activo fueron positivos para la adsorción/desorción del hidrógeno con el sistema utilizado se concluyó que es necesario utilizar un MoS_2 con mayor área superficial (similar a la del carbón conductor) para poder determinar los valores de potencial de adsorción y desorción de H_2 , puesto que la corriente obtenida con los materiales sintetizados no es perceptible.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

A través de la técnica de sonoquímica se logró la síntesis de nanopartículas del sulfuro de molibdeno amorfo con diferentes proporciones del líquido iónico 1-etil-3-metilimidazol etil sulfato (0, 5, 10, 25%) y HCl 0.8 M. Mediante el proceso de calcinado se cristalizaron las muestras, obteniéndose partículas laminares aglomeradas de la fase molibdenita.

Por difracción de rayos X se registró que las 4 muestras corresponden a la fase $2H-MoS_2$. Sin embargo, las muestras con 0, 5 y 10%LI presentaron un aumento en los planos (100) y (110) y una disminución de los planos (103) y (105) que corresponden a la obtención de nano-láminas. En la muestra con 25%LI se observó una disminución del plano (002) que se le atribuye a la disminución de la cantidad de láminas apiladas.

Empleando microscopia electrónica de barrido se determinó que la distribución de las partículas disminuye y el tamaño de las partículas incrementa al aumentar el % de LI.

Por microscopia electrónica de transmisión en modo campo claro se observó que la muestra con 10% estaba formada por partículas semi esféricas constituidas por láminas y la muestra con 25% no formaba esas partículas esféricas y solo estaba formada por láminas distribuidas aleatoriamente.

Por difracción de electrones se determinó que la muestra corresponde con la fase 2H-MoS₂ y se corroboró la disminución de intensidad del plano (002) en la muestra con 25% de LI.

Por espectroscopia Uv-Vis-NIR y mediante reflectancia difusa se determinó la energía de banda prohibida, las 4 muestras presentaron una E_g indirecta de 1.9 eV que se le atribuye a nanopartículas laminares de bajo espesor.

Por espectroscopia Raman se registró que el desplazamiento de las bandas de los modos vibracionales $E^{1_{2g}}$ y A_{1g} se mantuvo entre 25 y 27 cm^{-1} , que corresponde a un espesor mayor a 10 láminas por partícula. También, se encontró que en las muestras con 0 y 10% el modo $E^{1_{2g}}$ presenta mayor intensidad que el modo A_{1g} y en las muestras con 5 y 25% ocurre lo contrario, este cambio de intensidad se debe a que las muestras presentan diferentes estructuras, laminares para las muestras con 0 y 10% e irregular para las muestras con 5 y 25%.

La capacidad límite de adsorción (n) de hidrógeno por el método volumétrico para las muestras sin líquido iónico con y sin tratamiento fue de 0.990 y 0.827 mmol/g, respectivamente. Para las muestras con tratamiento térmico con 10 y 25% se

obtuvo una capacidad límite de adsorción de 1.592 y 1.517 mmol/g, todas a 10 atm.

Por voltamperometría cíclica se realizaron pruebas para determinar los valores de potencial de absorción y desorción de H₂ por los métodos de prensado y secado. Sin embargo, con las metodologías utilizadas no fue posible dar con las condiciones adecuadas para la determinación del rango de potencial para realizar pruebas de carga y descarga para la obtención de la capacidad de almacenamiento de H₂.

5.2 Recomendaciones

En cuanto a la síntesis se recomienda realizar pruebas con surfactantes como el ácido cítrico y la N-metil-2-pirrolidona, esto para realizar una comparación con el líquido iónico en el efecto de control de la morfología. Con el objetivo de comparar el efecto quelante de los surfactantes y el efecto de micela del líquido iónico. También, se recomienda hacer pruebas con otro método de síntesis en el que la cinética de reacción sea más lenta y controlada, como es el caso del método hidrotermal, esto con el fin de evidenciar el efecto del líquido iónico en el sistema, que no fue logrado en la síntesis por sonoquímica. Por otro lado, convendría realizar pruebas por el método sonoquímico utilizando un equipo que otorgue una mayor potencia al sistema.

Diseñar un sistema de 3 electrodos funcional para mejorar la reproducibilidad y aumentar la eficiencia.

En cuanto a caracterización se recomienda complementar las pruebas electroquímicas con espectroscopia de impedancia electroquímica con el fin de entender los procesos cinéticos que ocurren en el sistema electroquímico.

REFERENCIAS

1. L. Gutiérrez. (2005). «El hidrógeno, combustible del futuro» Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales 99, 1, 49-67.
2. H. A. Peretti y A. Visintin. (5 de febrero de 2015). «hidrógeno, combustible del futuro: ¿por qué, ¿cómo y dónde?». Recuperado de: <file:///C:/Users/Bo/Downloads/Hidr%C3%B3geno,%20combustible%20del%20futuro.%20Por%20qu%C3%A9,%20c%C3%B3mo%20y%20d%C3%B3nde.pdf>
3. L. Zhou. (2005). «Progress and problems in hydrogen storage methods» Renewable & Sustainable Energy Reviews, 9, 395-408.
4. A. Kuc., N. Zibouche, y T. Heine. (2011). «Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂» Physical Review B, 83, 245213.
5. Wang y M. Zhiming. (2014). «MoS₂: Materials, Physics, and Devices» Switzerland: Springer.
6. S. Alkis, T. Öztaş, L.E. Aygün, F. Bozkurt, A.K. Okyay, B. Ortaç. (2012). «Thin film MoS₂ nanocrystal based ultraviolet photodetector» Optics Express, 20 (19), 21815-21820.
7. B. Gao y X. Zhang. (2014). «Synthesis of MoS₂ inorganic fullerene-like nanoparticles by a chemical vapour deposition method» South African Journal of Chemistry, 67, 6-11.
8. J. Chen, S.L. Li y Z.L. Tao. (2003). «Novel hydrogen storage properties of MoS₂ nanotubes» Journal of Alloys and Compounds, 356, 413-417.

9. J. Chen, N. Kuriyama, H. Yuan, H.T. Takeshita y T. Sakai. (2001). «Electrochemical Hydrogen Storage in MoS₂ Nanotubes» Journal of the American Chemical Society, 123 (47), 11813-11814.
10. W.J. Li, E.W. Shi, J.M. Ko, Z.Z. Chen, H. Ogino y T. Fukuda. (2003). «Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanowire» Journal of Crystal Growth, 250 (3-4), 418-422.
11. F.L. Pua, C.H. Chia, S. Zakaria, T.K. Liew, M. Ambar y N.M. Huang. (2010). «Preparation of transition metal sulfide nanoparticles via hydrothermal route» Sains Malaysian, 39 (2), 243-248.
12. Y. Tian, X. Zhao, L.H. Shen, F. Meng, L. Tang, Y. Deng y Z. Wang. (2006). «Synthesis of amorphous MoS₂ nanospheres by hydrothermal reaction» Material Letters, 60 (4), 527-529.
13. L. Ye, C.Z. Wu, W. Guo e Y. Xie. (2006). «MoS₂ hierarchical hollow cubic cages assembled by bilayers: one-step synthesis and their electrochemical hydrogen storage properties» Chemical Communications, 45, 4738-4740.
14. S.Y. Gu, X.F. Gao e Y.H. Zhang. (2015). «Synthesis and characterization of solvent-free ionic molybdenum disulphide (MoS₂) nanofluids» Material Chemistry and Physics, 149 (15), 587-593.
15. D. Wang, P. Zhou, Z. Wu, Z. Wang y Z. Liu. (2014). «Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanoflowers as highly efficient hydrogen evolution reaction catalysts» Journal of Power Sources, 264, 229-234.
16. Y. Tian, J. Zhao, W. Fu, Y. Lu, Y. Zhu y Z. Wang. (2005). «A facile route to synthesis of MoS₂ nanorods» Material Metters, 59 (27), 3452-3455.
17. X. Zhang, H. Tang, M. Xue y C. Li. (2014). «Facile synthesis and characterization of ultrathin MoS₂ nanosheets» Material Letters, 130 (1), 83-86.
18. G. Santillo, F.A. Deorsola, S. Bensaid, N. Russo y D. Fino. (2012). «MoS₂ nanoparticle precipitation in turbulent micromixers» Chemical Engineering Journal, 207 (1), 322-328.

19. L.F. Flores-Ortiz, M.A. Cortés-Jácome, C. Ángeles-Chávez y J.A. Toledo-Antonio. (2006). «Synthesis and structural characterization of molybdenum sulfide tubulenes» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (6), 813-824.
20. D. Pacheco y E. Coba. (2006). «Ejemplos selectos de sonoquímica: una alternativa ecoamigable.» *Nueva época* 2, 1, 27-44.
21. X. Zheng, I. Zhu, A. Yan, C. Bai e Y. Xie. (2004). «Ultrasound-assisted cracking process to prepare MoS₂ nanorods» *Ultrasonics Sonochemistry*, 11 (2), 83-88.
22. I. Uzcanga, I. Bezverkhy, P. Afanasiev, C. Scott y M. Vrinat. (2005). «Sonochemical preparation of MoS₂ in aqueous solution: replication of the cavitation bubbles in an inorganic material morphology» *Chemistry of Materials*, 17 (14), 3575-3577.
23. N.A. Dhas y K.S. Suslick. (2005). «Sonochemical preparation of hollow nanospheres and nanocrystals» *Journal of American Chemical Society*, 127 (8), 2368-2369.
24. M. Shanmugam, T. Bansal, C. A. Durcan y B. Yu. (2012). «molybdenum disulphide/ titanium dioxide nanocomposite-poly-3-hexylthiophene bulk heterojunction solar cell» *Applied Physics Letters*, 100, 153901.
25. F.A. Deorsola, N. Russo, G.A. Blengini y D. Fino. (2012). «Synthesis, characterization and environmental assessment of nanosized MoS₂ particles for lubricants applications» *Chemical Engineering Journal*, 195-196, 1-6.
26. J.Y. Wu, M.N. Lin, L.D. Wang y T. Zhang. (2014). «Photoluminescence of MoS₂ prepared by effective grinding-assisted sonication exfoliation» *Journal of Nanomaterial*, 2014, 1-7.
27. H. Luo, C. Xu, D. Zou, L. Wang y T. Ying. (2008). «Hydrothermal synthesis of hollow MoS₂ microspheres in ionic liquids/water binary emulsions» *Materials Letters*, 62 (20), 3558-3560.
28. L. Ma, W. Chen, H. Li y Z. Xu. (2009). «Synthesis and characterization of MoS₂ nanostructures with different morphologies via an ionic liquid-assisted hydrothermal route» *Materials Chemistry and Physics*, 116 (2-3), 400-405.

29. N. Li, Y. Chai, Y. Li, Z. Tang, B. Dong, Y. Liu y C. Liu. (2012). «Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of hollow vesicle-like MoS₂ microspheres» *Material Letters*, 66 (1), 236-238.
30. M. Behboudnia, A. Habibi-Yangjeh, Y. Jafari-Tarzanag y A. Khodayari. (2008). «Preparation and characterization of monodispersed nanocrystalline ZnS in water-rich [EMIM][EtSO₄] ionic liquid using ultrasonic irradiation» *Journal of Crystal Growth*, 310 (21), 53-56.
31. V. Taghvaei, A. Habibi-Yangjeh, M. Behboudnia. (2009). «Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles in aqueous solution of [EMIM][EtSO₄] as a low cost ionic liquid using ultrasonic irradiation» *Powder Technologies*, 195 (1), 63-67.
32. M. Behboudnia, A. Habibi-Yangjeh, Y. Jafari-Tarzanag y A. Khodayari. (2009). «Template free preparation and characterization of CuS nanoparticles in aqueous solutions of [EMIM][EtSO₄] as a low cost ionic liquid using ultrasonic irradiation» *Journal Optoelectronics Advanced Materials*, 11 (2), 134-139.
33. M. Behboudnia, A. Habibi-Yangjeh, Y. Jafari-Tarzanag and A. Khodayari. (2010). «Ultrasonic-assisted preparation and characterization of CdS nanoparticles in the presence of a halide-free and low-cost ionic liquid and photocatalytic activity» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (9), 1393-1397.
34. D.P. Broom. (2011). «Hydrogen Storage Materials: The Characterization of their Storage Properties» London: Springer.
35. G. Thomas y S. Satyapal. (5 de febrero del 2015). «A Brief Overview of Hydrogen Storage» Recuperado de: https://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f9/deliv_analysis_thomas.pdf
36. (5 de febrero del 2015). «Chemical Hydrogen Storage CoE, Hydrogen Sorption CoE, and Metal Hydride CoE» Executive Summaries for the Hydrogen Storage Materials Centers of Excellence. Recuperado de: <https://energy.gov/eere/fuelcells/downloads/executive-summaries-hydrogen-storage-materials-center-excellence-chemical>

37. J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton y D. J. Siegel. (2010). «High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery» *Chemical Society Reviews*, 39, 656-675.
38. A. Jawaid, D. Nepal, K. Park, M. Jespersen, A. Qualley y P. Mirau. (2016). «Mechanism for Liquid Phase Exfoliation of MoS₂» *Chemistry of Materials*, 28 (1), 337-348.
39. X. Cong, C. Cheng, Y. Liao, Y. Ye, C. Dong, H. Sun, X. Ji, W. Zhang, P. Fang, L. Miao y J. Jiang. (2016). «Intrinsic Charge Storage Capability of Transition Metal Dichalcogenides as Pseudocapacitor Electrodes» *The Journal of Physical Chemistry*, 119 (36), 20864-20870.
40. Y.C. Cheng, K. X. Yao, Y. Yang, L. Li, Y. B. Yao, X. X. Zhang, Y. Han y U. Schwingenschlogl. (2013). «Van der Waals epitaxial growth of MoS₂ on SiO₂/Si by Chemical Vapor Deposition» *RSC Advances*, 38, 17287-17293.
41. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti y A. Kis. (2011). «Single-layer MoS₂ transistors, Nature nanotechnology» *Nature nanotechnology*, 6, 147-150.
42. P. Wasserscheid y T. Welton. (2003). «Ionic Liquids in Synthesis» Reino Unido: Wiley-VCH.
43. A. M. Inamuddin. (2012). *Green Solvents II: Properties and Applications of ionic liquids*. Aligarh, India: Springer.
44. D. Mecerreyes y R. Marcilla. (2005). «Líquidos iónicos: Fascinantes compuestos para la química del siglo XXI» *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 4, 22-27.
45. R.J. Kazlauskas y S. Park. (2003). «Biocatalysts in ionic liquids-advantages beyond Green technology» *Current Opinion in Biotechnology*, 14, 432-437.
46. K.E. Johnson. (2007). «What's an Ionic liquid?» *The Electrochemical Society Interface*, 38-41.
47. E.M. Gray. (2007). «Hydrogen storage-status and prospects» *Advances in Applied Ceramics*, 106, 25-28.

- 48.** R. Von Helmolt y U. Eberle. (2007). «Fuel Cells vehicles: status» *Journal Power Sources*, 165, 833-843.
- 49.** U. Eberle, M. Felderhoff y F. Schüth. (2009). «Chemical and physical solutions for hydrogen storage» *Angewandte Chemie International Edition* 48, 6608-6630.
- 50.** S.H. Chen. (10 de marzo de 2015). «A Room Temperature Reversible Hydrogen Storage Material Studied by SANS» Union for Compact Accelerator-Driven Neutron Source. Recuperado de:
http://www.indiana.edu/~lens/UCANS/Meetings/UCANS1/Talks/SessionC1_Sowhsin%20Chen_A%20Room%20Temperature%20Reversible%20Hydrogen%20Storage%20Material%20Studied%20by%20SANS.pdf
- 51.** Department of ENERGY. (3 de octubre 2016). Recuperado de:
<http://www.energy.gov>
- 52.** D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman. (2001). «Principios de Análisis Instrumental» España: McGraw-Hill Interamericana.
- 53.** B. Fultz y J. M. Howe. (2012). «Transmission electron microscopy and diffractometry of materials» Springer.
- 54.** J. M. Smith. (1999). «Ingeniería de la cinética química» CECSA.
- 55.** W.H. Hu, G.Q. Han, F.N. Dai, Y.R. Liu, X. Shang, B. Dong, Y.M. Chai, Y.Q. Liu y C.G. Liu. (2016). «Effect of pH on the growth of MoS₂ (002) plane and electrocatalytic activity for HER» *International Journal of Hydrogen Energy*, 4, 294-299.
- 56.** J.L. Verble y T.J. Wieting. (1970). «Lattice mode degeneracy in MoS₂ and other layer compounds» *Physics Reviews Letters*, 25, 362-365.
- 57.** H.B. Rodríguez. (2009). «Fotofísica de colorantes sobre sólidos particulados: interacciones moleculares y transferencia de energía» Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires.
- 58.** T. Livneh y E. Sterer. (2010). «Resonant Raman scattering at exciton states tuned by pressure and temperature in 2H-MoS₂» *Physics Reviews B*, 81, 195-209.

- 59.** B. Chakraborty, R. Matte, H.S. Sood y A.K. Rao. (2013). «Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layers MoS₂» *Journal Raman Spectroscopy*, 44 (1), 92-96.
- 60.** G. Chatel y D. R. MacFarlane. (2014). «Ionic liquids and ultrasound in combination: synergies and challenges» *Chemical Society Reviews*, 23, 1-18.
- 61.** J. Zhang y L. Zhou. (2001). «A Simple Isotherm Equation for Modeling the Adsorption Equilibria on Porous Solids over Wide Temperature Ranges» *Langmuir* 17, 5503-5507.
- 62.** L. Zhou. (2006). «Adsorption: Progress in Fundamental and Application Research» Tianjin, China: World Scientific.
- 63.** Y. Zhou y L. Zhou. (1998). «Linearization of adsorption isotherms for high-pressure applications» *Chemical Engineering Science*, 53 (14), 2531-2536.
- 64.** M. E. Brown. (1998). «Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry» Elsevier.
- 65.** K. Sink, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquérol y T. Siemieniewska. (1985). «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity» *Pure and Appl. Chem.*, 57 (4), 603-619.
- 66.** G. Chatel y J.C. Colmenares. (2017). «Sonochemistry: from Basic Principles to Innovative Applications» *Topic in Current Chemistry (Z)*, 375 (8), 217-218.

ANEXO 1

- **Electrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$**

Este electrodo es utilizado como contraelectrodo en los sistemas para la determinación de la capacidad de adsorción de hidrógeno debido a que presenta una capacidad específica de $\sim 1000 \text{ mAh/g}$, por lo tanto, no es necesario que el área sea considerable para evitar la polarización del electrodo de trabajo. Además de que favorece la reacción de reducción/oxidación del agua haciendo que el sistema sea más reversible. Para este trabajo el electrodo fue preparado por electrodeposición catódica a temperatura ambiente en un sistema de 3 electrodos utilizando como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl , platino como contraelectrodo y como electrolito una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 1M y NaNO_3 0.075M, se utilizó una esponja de níquel de un tamaño de 2x2 cm a la que se le aplicó una corriente catódica constante de 3 mA/cm^2 por 750s. después la esponja fue sumergida en una solución de KOH 1M durante 48h. En la **figura 1** se observa el voltamperograma del electrodo de Ni, se observa un pico anódico a 0.32V que corresponde a la formación del NiOOH y un pico catódico a 0.46V que corresponde a la formación del $\text{Ni}(\text{OH})_2$. La prueba fue realizada en un sistema de 3 electrodos usando como referencia un electrodo de Hg/HgO y como contraelectrodo un alambre de platino. La **figura 2** muestra el difractograma del

electrodo, en este se pueden apreciar que se formó una película de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre la superficie de la esponja de níquel.

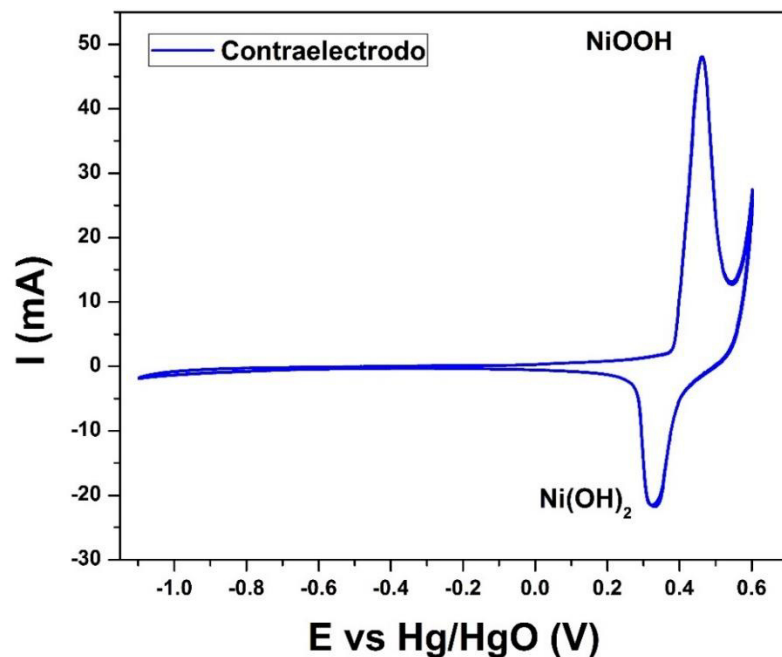


Fig. 1 Voltamperograma del electrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ a una velocidad de barrido de 20 mV/s (quinto ciclo).

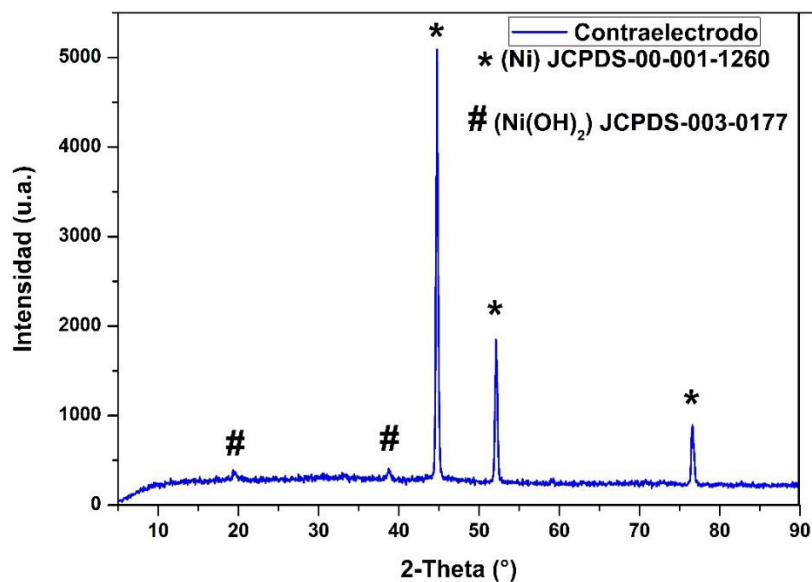


Fig. 2 Difractograma del electrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$.

Anexo 2

- Difractograma del electrodo de MoS_2 con 25% de LI por el método de prensado.

En la **figura 3** se presenta el difractograma del electrodo de MoS_2 con 25% de LI por el método de prensado después de haber sido utilizado en las pruebas de voltametría cíclica.

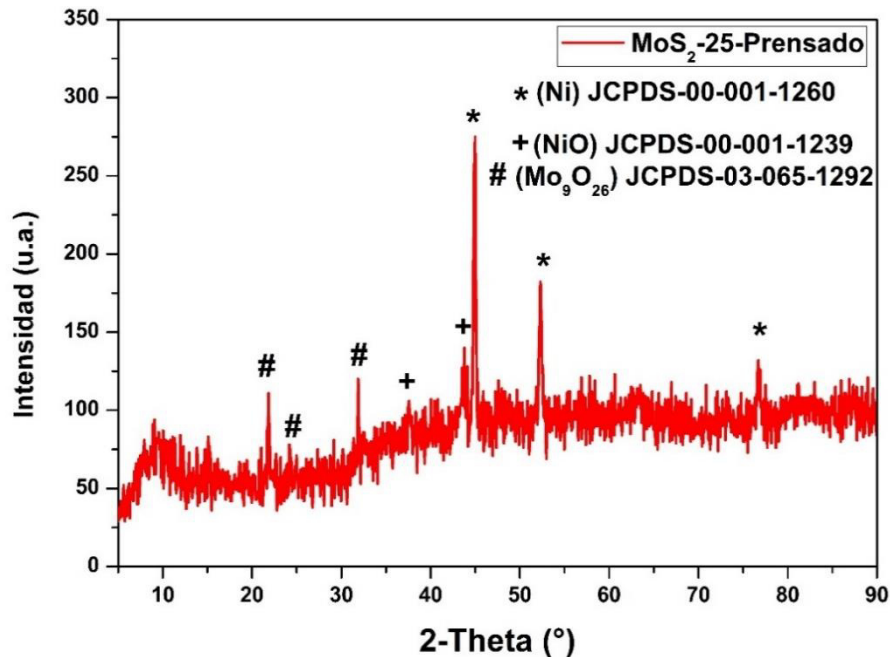


Fig. 3 Difractograma del electrodo de MoS_2 con 25% de LI por el método de prensado.

Anexo 3

- Difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de prensado.

En la **figura 4** se presenta el difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de prensado después de haber sido utilizado en las pruebas de voltamperometría cíclica.

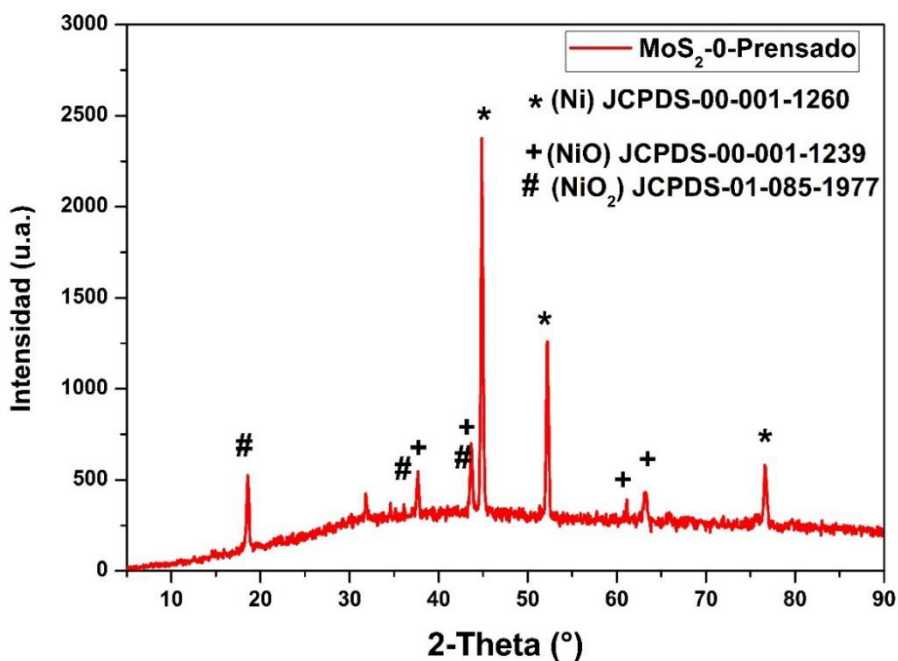


Fig. 4 Difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de prensado.

Anexo 4

- Difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de prensado en malla de acero.

En la **figura 5** se presenta el difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de prensado en malla de acero después de haber sido utilizado en las pruebas de voltamperometría cíclica.

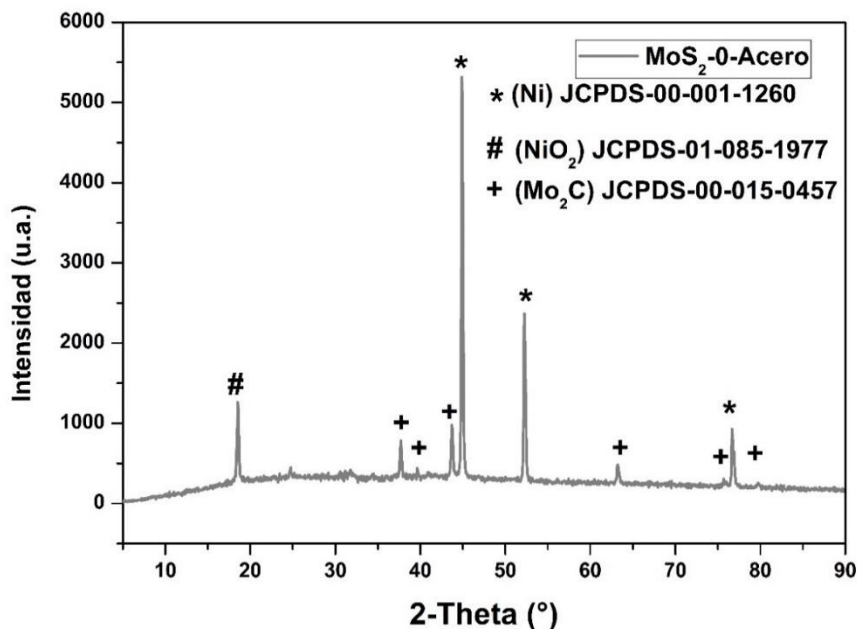


Fig. 5 Difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de prensado en malla de acero.

Anexo 5

- **Método de secado**

El método de secado consiste en la deposición de un material disperso en un solvente que después es eliminado por calentamiento. La **figura 6** muestra un esquema de cómo se realizó el depósito de MoS₂-Ni sobre la malla de níquel.

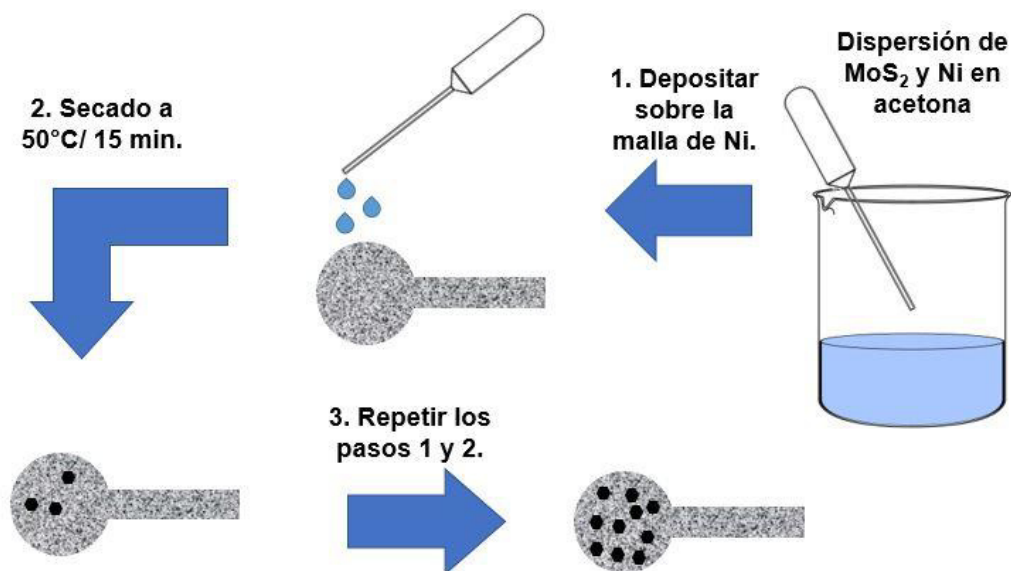


Fig. 6 Esquema del método de depósito de material por el método de secado.

Anexo 6

- Difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de secado.

En la **figura 7** se presenta el difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de secado después de haber sido utilizado en las pruebas de voltamperometría cíclica.

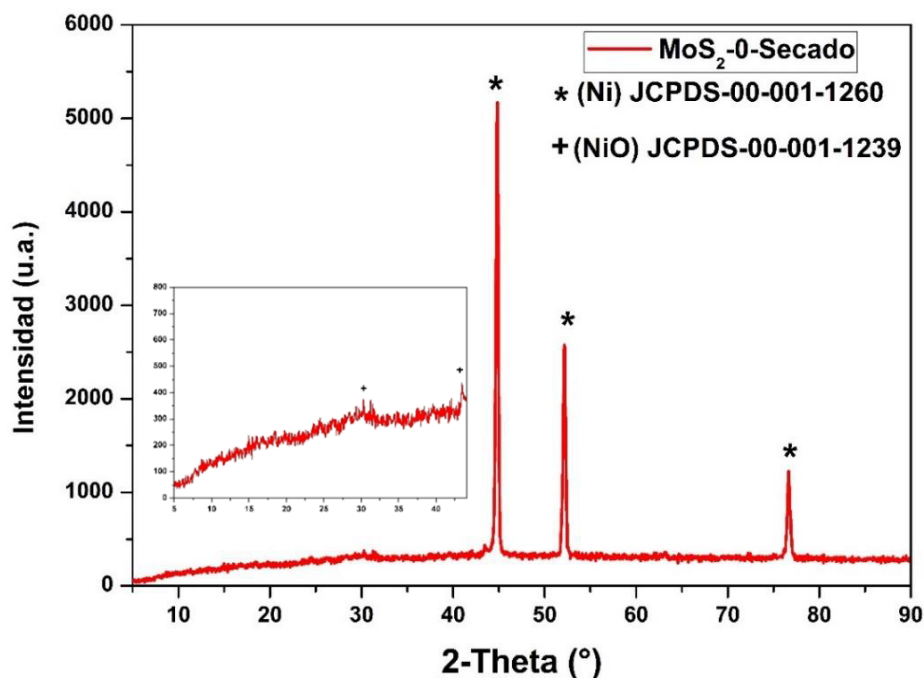


Fig. 7 Difractograma del electrodo de MoS_2 con 0% de LI por el método de secado.

Anexo 7

- **Carbón conductor**

El carbón utilizado como material activo fue el Carbon black, acetylene, 100% compressed, >99.9%, Alfa Aesar™, este carbón tiene un área superficial de 80m²/g, a continuación, se muestran algunas especificaciones del proveedor:

Chemical Identifiers

CAS	1333-86-4
Assay Percent Range	>99.9%
Chemical Name or Material	Carbon black
Physical Form	Powder
MDL Number	MFCD00133992

Specifications

CAS	1333-86-4
Physical Form	Powder
MDL Number	MFCD00133992
Color	Black
Appearance	Black powder
Assay Percent Range	>99.9%
Chemical Name or Material	Carbon black

Anexo 8

- Sistema de trabajo sin el material activo

En la **figura 8** se presenta el voltamperograma de un sistema donde se utilizó la malla de níquel como electrodo de trabajo, a modo de blanco del sistema.

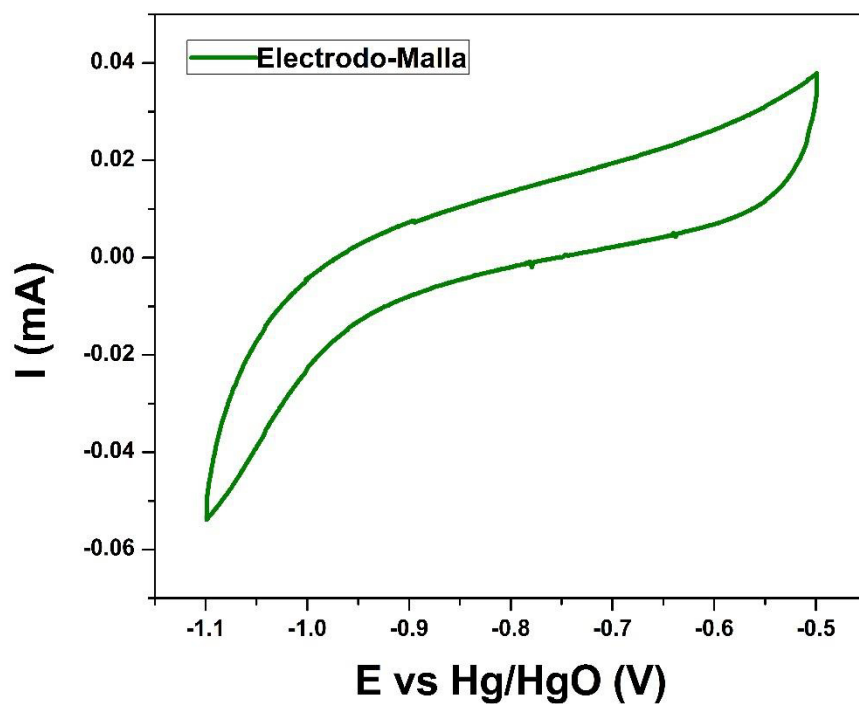


Fig. 8 Voltamperograma del sistema sin material activo a una velocidad de barrido de 20 mV/s (tercer ciclo).

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Ricardo Briones Martínez nació en Bustamante, Tamaulipas, México, el 19 de abril de 1992. Sus padres son el Sr. Francisco Briones Torres y la Sra. Teresa de Jesús Martínez Rodríguez. En febrero de 2016 recibió el título de Licenciado en Química Industrial en la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL. En enero de 2015 inició sus estudios de Posgrado (becado por CONACyT) en la misma Facultad. La tesis desarrollada para obtener el grado de Licenciado en Química Industrial fue: “Síntesis de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ por sonoquímica asistida con líquido iónico y su aplicación como ánodo en baterías de ion litio”.